



**Composition chimique détaillée d'un nuage mixte.
Etude in situ des mécanismes d'incorporation d'acides
forts et faibles dans la précipitation solide.**

Didier Voisin

► **To cite this version:**

Didier Voisin. Composition chimique détaillée d'un nuage mixte. Etude in situ des mécanismes d'incorporation d'acides forts et faibles dans la précipitation solide.. Météorologie. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 1998. Français. NNT : . tel-00704919

HAL Id: tel-00704919

<https://theses.hal.science/tel-00704919>

Submitted on 6 Jun 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

LABORATOIRE DE GLACIOLOGIE ET GEOPHYSIQUE DE L'ENVIRONNEMENT

Associé à l'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER - GRENOBLE I



**Composition chimique détaillée d'un nuage mixte
Etude in situ des mécanismes d'incorporation
d'acides forts et faibles dans la précipitation solide.**

Didier VOISIN

Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier - Grenoble I
(Arrêtés ministériels du 5 Juillet 1984 et 30 mars 1992)

Spécialité : Chimie et physique de l'atmosphère.

Date de la soutenance : 22 octobre 1998.

Composition du jury :

M.	G. Perrier	Président
M.	J.-P. Lacaux	Rapporteur
M.	P. Mirabel	Rapporteur
M.	A. Flossmann	Examinatrice
M.	N. Chaumerliac	Co-directrice de Thèse
M.	M. Legrand	Directeur de Thèse

**Detailed chemical composition of mixed clouds.
In cloud study of the incorporation of strong (HCl, HNO₃) and
weak (SO₂, HCOOH, CH₃COOH) acids in solid precipitation.**

Abstract

Ice is common in clouds, even at low altitude. Nevertheless, the impact of the ice phase on tropospheric chemistry is poorly known and cannot be studied without precise understanding of the phase partitioning of gases in mixed clouds.

In order to study this partition, supercooled water, precipitating ice, interstitial gases and aerosol have been collected at the Puy de Dôme's observatory in mixed clouds whose liquid water and ice water content was measured at the same time. Henry's law fails to describe the uptake of gases by supercooled droplets. Deviations from the equilibrium were higher for the most soluble species (HCl et HNO₃) at higher pH. Those deviations correlate with the solution's pH and are not affected by the presence of ice. They also are too important to be attributed solely to mass transfert limitations. Shock-freezing of supercooled droplets at their impaction on ice crystals induces losses of a large fraction of soluble gases (SO₂, and to a lesser extent, acetic acid). Microphysical characterisation of the cloud enabled theoretical evaluation of the in-cloud scavenging of interstitial aerosol by snow, as well as of its rimed mass fraction. The rime fraction in snow was also estimated by comparing the concentrations in snow and water for species characterizing cloud condensation nuclei. Both estimations agree and, since in-cloud scavenging of aerosol proved to be negligible, we could distinguish between riming and solubilisation of gases in the observed concentrations in snow. Strong acids appear to be mainly incorporated in ice through riming, whereas direct solubilisation of gases can be important for weak acids. This solubilization is depending on physical characteristics of the cloud.

Résumé

Nombre de nuages contiennent de la glace, même à basse altitude. Or, son influence sur leur rôle dans la chimie troposphérique est très mal connue et ne peut être étudiée sans comprendre d'abord la répartition des gaz entre les différentes phases du nuage.

Afin d'étudier cette répartition, la collecte des gaz et aérosols interstitiels, de l'eau surfondue et de la glace précipitante a été associée à la mesure des contenus en eau et en glace de nuages mixtes à l'observatoire du Puy de Dôme. L'équilibre de Henry entre les gouttelettes et l'atmosphère n'est pas respecté. Les écarts à l'équilibre les plus importants apparaissent à pH élevé pour les espèces les plus solubles (HCl, HNO₃). Ces écarts sont corrélés avec le pH, ne sont pas influencés par la présence de glace et sont trop importants pour être expliqués seulement par des limitations de transfert de masse. La rupture de surfusion qui accompagne l'accrétion de ces gouttelettes sur les cristaux de glace provoque la réémission de certains gaz solubilisés (SO₂ et probablement acide acétique). La caractérisation microphysique du nuage a permis une évaluation théorique de la captation dynamique des aérosols par la neige précipitante et de son taux de givrage. Celui-ci est également estimé par comparaison des concentrations d'espèces caractéristiques des noyaux de condensation dans la neige et dans l'eau surfondue. Ces 2 estimations concordent et permettent, la captation dynamique dans le nuage se révélant négligeable, de distinguer dans les neiges collectées les contributions du givrage et de la solubilisation directe des gaz aux concentrations totales observées. Les acides forts sont incorporés dans la glace essentiellement par le givrage, alors que pour les acides faibles, la solubilisation directe peut être importante, son importance dépendant des caractéristiques physiques du nuage.

INTRODUCTION

La troposphère est la partie basse de l'atmosphère, du sol à environ 10 km d'altitude et contient environ 85% de la masse atmosphérique totale. C'est là que vivent les nuages, la pluie, la neige et tout ce que nous appelons le temps qu'il fait. C'est aussi la partie de l'atmosphère en contact direct avec la biosphère et les hommes. Aussi la chimie troposphérique joue-t-elle un rôle majeur dans bon nombre de problèmes clés de notre environnement et de son fragile équilibre.

Les activités humaines ainsi que les processus naturels émettent vers l'atmosphère des gaz et des particules. Ceux-ci vont réagir et leurs produits autant qu'eux-même pourront être transportés par le vent, mélangés par la turbulence et les mouvements de convection, puis éliminés par déposition à la surface ou par les précipitations.

Les nuages recouvrent environ la moitié du globe, et sont fortement impliqués dans tous ces processus. Ils sont liés au transport des espèces en tant qu'élément météorologique ; par leur interaction avec le rayonnement solaire, ils modifient l'efficacité des réactions de photodissociation qui sont à la base de la capacité oxydante de l'atmosphère ; un grand nombre de réactions chimiques importantes comme l'oxydation du dioxyde de soufre en acide sulfurique ont lieu dans les gouttelettes ; enfin, ils solubilisent un grand nombre d'espèces chimiques et sont à ce titre un grand nettoyeur de l'atmosphère, comme en témoigne la visibilité atmosphérique des lendemains de pluie.

Dans une atmosphère fortement polluée, les oxydes d'azote et de soufre émis par les activités humaines (transport principalement, mais aussi activités industrielles) sont oxydés en acides nitrique et sulfurique, très solubles dans l'eau. Les nuages, grands nettoyeurs deviennent alors de grands assassins de biotope : les précipitations, en débarrassant l'atmosphère de ces acides acidifient les sols et les eaux de surface (la précipitation la plus acide jamais mesurée l'était plus qu'un jus de citron). C'est à la suite de cette découverte que nombre d'études ont été consacrées à la chimie des nuages.

Cependant, si la chimie de l'atmosphère en phase gazeuse commence à être assez bien connue, les perturbations apportées à celle-ci par la présence de nuage l'est beaucoup moins. La réactivité de certains composés clés comme les composés organiques est quasi-inconnue au sein des gouttelettes d'un nuage. L'impact du nuage sur la chimie en phase gazeuse est principalement lié à la séparation que produisent les gouttelettes entre espèces solubles et espèces insolubles. Or, cette répartition des espèces entre l'air et les gouttelettes est mal connue : les modèles n'arrivent

actuellement pas à rendre compte des écarts à l'équilibre de solubilisation observés pour de nombreux composés.

Entre 0 et -10 °C, les nuages sont principalement composés de gouttelettes surfondues. La glace n'apparaît significativement (50% des observations) qu'en dessous de ces températures. Aux hautes latitudes et en hiver aux moyennes latitudes, la plus grande partie des nuages sont donc composés d'eau et de glace, et la majorité des précipitations naît sous forme de glace qui en chutant pourra fondre en bruine et en pluie, ou rester neige. D'autres nuages d'extrême importance pour la chimie troposphérique contiennent de la glace : les cumulonimbus sont les nuages formés par les mouvements de convection profonde et sont à ce titre associés au transport vertical des espèces chimiques. S'étagant sur plusieurs milliers de mètres d'épaisseur, leur sommet est suffisamment froid pour contenir de la glace (c'est dans ce type de nuage que naissent les averses de grêle). Il est donc important de comprendre le rôle non seulement de l'eau mais aussi de la glace dans la chimie troposphérique.

La réactivité à la surface de la glace aux températures d'intérêt troposphérique (de -35 à 0 °C) est inconnue. Les investigations menées autour de la destruction de l'ozone stratosphérique polaire nous renseignent sur cette réactivité à des températures beaucoup plus basses et dans un environnement qui n'est pas comparable. Il est fort probable que cette connaissance ne soit pas suffisante pour le milieu beaucoup plus complexe qu'est la troposphère. Un des préalables permettant d'aborder de manière réaliste le rôle des nuages sur la chimie troposphérique est une connaissance minimale des mécanismes qui contrôlent la répartition des espèces chimiques entre les différentes phases (air et aérosol interstitiel, eau et glace). C'est là l'objectif de ce travail.

Les processus physiques impliqués dans l'incorporation des gaz dans la précipitation solide sont nombreux et complexes. Ils sont présentés dans le chapitre 1, puis étudiés plus en détail dans la suite de ce travail afin d'évaluer leur importance relative dans l'incorporation des acides dans la phase glace. Dans un nuage mixte, la glace, plus stable que l'eau va croître au dépens des gouttelettes. Celles-ci vont s'évaporer, remobilisant ainsi partiellement les gaz qu'elles contiennent, la vapeur formée va condenser sur les cristaux (effet Bergeron) en même temps qu'une partie des gaz traces présents (co-condensation). Une fois ceux-ci assez gros, il vont pouvoir entrer en collision avec des gouttelettes surfondues qui vont alors geler rapidement (givrage). Lors de cette rupture de surfusion, les solutés vont être en partie rejetés de la glace vers l'eau. Les sels s'accumuleront en poches concentrées dans la glace qui se forme. Les solutés qui proviennent de la solubilisation de gaz dans les gouttelettes pourront être en partie réémis vers l'atmosphère. Ce problème complexe et son influence sur la mesure gazeuse sont discutés dans le chapitre 4.

Nous avons choisi d'étudier ces mécanismes pour quelques espèces clés : dioxyde de soufre, acides nitrique, chlorhydrique, formique et acétique. Dioxyde de soufre et acide nitrique sont les deux principaux responsables de l'acidification des précipitations. Rappelons que le cycle biogéochimique du soufre est en effet extrêmement perturbé par l'homme dont les activités

totalisent près de 70% des émissions globales de soufre vers l'atmosphère. Les interactions des acides nitriques et chlorhydrique avec la glace (solubilité et diffusion) ont récemment été étudiées : ce sont les seuls composés pour lesquels on dispose de données thermodynamiques et cinétiques pour l'incorporation dans la glace. De plus, tous deux jouent un rôle atmosphérique important. L'acide nitrique est principalement produit par l'oxydation atmosphérique des oxydes d'azote émis par l'activité humaine. Les acides formique et acétique sont les principaux acides organiques présents dans l'atmosphère et contribuent de manière significative à l'acidité des précipitations dans de nombreuses régions. Ils proviennent de l'oxydation des hydrocarbures et des aldéhydes et cétones, qui sont des composés centraux dans la régulation de la réactivité atmosphérique. Ces composés ont des caractéristiques très diverses, en terme de solubilité dans l'eau et d'acidité, on peut donc s'attendre à des comportements différents lors de leur incorporation dans les phases condensées des nuages mixtes.

La stratégie expérimentale adoptée consiste à caractériser physiquement et chimiquement l'ensemble des phases, pour ensuite pouvoir quantifier les différents mécanismes de transferts d'espèces entre les 4 phases présentes (air, eau, glace et aérosol).

Les compétences nécessaires à une telle caractérisation étant très diverses, c'est dans le cadre d'une coopération avec le Laboratoire de Météorologie Physique (LaMP) que cette stratégie a pu être mise en place à l'Observatoire du Puy de Dôme. L'instrumentation adaptée ou développée pendant ce travail pour la collecte et la caractérisation chimique des différentes phases est présentée dans le chapitre 2 et représente une compétence propre du Laboratoire de Glaciologie. Le LaMP de Clermont-Ferrand avait la charge de la mesure de la granulométrie de l'eau et de la glace dans le nuage ; cette partie de l'instrumentation est présentée dans le chapitre 3.

Après un hiver de tests (1995-1996) et un hiver anormalement clément (1996-1997 : el Niño étendrait-il son influence jusqu'au Puy de Dôme ?), le mois de décembre 97 fût enfin propice à nos travaux, nous permettant de rassembler les données servant de base à ce travail sous les auspices de Mercure, dont le temple en ruine jouxte l'observatoire. Ces données de physique et de chimie des différentes phases du nuage sont alors discutées en termes de mécanismes d'incorporation dans les différentes phases.

À cause de son éventuelle influence sur les mesures effectuées en phases aqueuse, nous présentons d'abord le givrage dans le chapitre 4, en tentant d'évaluer la rétention des gaz dans la glace lors d'une rupture de surfusion.

Nous nous attachons ensuite à évaluer la répartition des espèces gazeuses entre les phases gazeuse et aqueuse (chapitre 5), les principales questions qui nous intéressent étant l'influence de la présence de glace sur cette répartition ainsi que la description des écarts à l'équilibre de solubilisation des gaz dans l'eau.

Enfin, dans le chapitre 6, après avoir évalué le taux de givrage de nos collectes de neige nous comparerons les concentrations mesurées dans la neige aux concentrations prévues d'après les

différents mécanismes d'incorporation (givrage, incorporation cinétique des gaz dans la glace et lessivage d'aérosols interstitiels) compte tenu des concentrations mesurées dans les autres phases et des granulométries mesurées de l'eau et de la glace du nuage.

Chapitre I

LE NUAGE MIXTE, SYSTÈME PHYSIQUE.

1 LA PHYSIQUE : COMMENT NAÎT LA GLACE ATMOSPHÉRIQUE ?

L'origine de la glace atmosphérique et ses mécanismes de croissance ont été étudiés depuis longtemps par les météorologues et les physiciens de l'atmosphère. Le lecteur trouvera des exposés détaillés dans Hobbs (1974) ou Pruppacher et Klett (1997).

La glace se forme par condensation de vapeur d'eau ou par congélation d'eau liquide. Cependant ces changements de phase ne sont pas spontanés. Dans l'atmosphère, ils sont initiés par des aérosols : les noyaux de condensation initient la naissance des gouttelettes d'eau ; les noyaux glaçogènes sont à l'origine des cristaux de glace. Aux températures faiblement négatives (jusqu'à -20°C), les noyaux glaçogènes actifs ne sont pas assez nombreux pour permettre la condensation de toute la vapeur d'eau en excès : celle-ci condense principalement sous forme liquide. Si dans un même nuage, l'eau existe sous ses 2 formes, liquide et solide, on parle de nuage mixte. La pression de vapeur d'eau à l'équilibre au dessus de la glace est plus faible qu'au dessus de l'eau. Autrement dit, à températures négatives, la glace est plus stable que l'eau, et les 2 phases ne peuvent coexister en équilibre. Dans un nuage mixte, les noyaux glaçogènes activés en cristaux vont croître par condensation de vapeur d'eau, provoquant l'évaporation des gouttelettes d'eau surfondue (effet Wegener-Bergeron). Cette croissance dure jusqu'à la disparition des gouttelettes ou jusqu'à la chute des cristaux hors du nuage. Quand les cristaux deviennent assez grands ($\sim 300\text{ }\mu\text{m}$), ils chutent à une vitesse significativement différente de celle des gouttelettes, et peuvent alors collecter celles-ci par impaction : elles gèlent alors rapidement (rupture de surfusion) à la surface des cristaux (givrage).

La part relative de ces 2 mécanismes dans la masse totale d'une précipitation solide est fortement variable. Au Groenland, on assiste à des "précipitations de ciel clair" sans nuage : les cristaux ont crû totalement par déposition de vapeur ; à l'opposé, un grêlon aux moyennes et basses latitudes est constitué de glace qui a poussé presque exclusivement par givrage dans un nuage fortement convectif. Les nuages qui nous intéressent (stratus froids aux moyennes latitudes) présentent des degrés de givrage variés qui sont fonction des quantités relatives d'eau et de glace dans le nuage ainsi que de leur distribution en taille. Les conditions optimales de givrage correspondent à un diamètre important des cristaux ($>600\mu\text{m}$) et de forts contenus en eau liquide,

comme le montrent les calculs théoriques détaillés dans l'annexe 4.

2 L'INCORPORATION DES AÉROSOLS DANS LA GLACE.

Les aérosols atmosphériques sont responsables de la nucléation des gouttes. En première approximation, les noyaux de condensation sont des aérosols hydrophiles et les noyaux glaçogènes des aérosols insolubles et à structure cristalline proche de celle de la glace. Leur rôle dans la physique du nuage est donc prépondérant et ils ont à ce titre été étudiés très tôt par les météorologues et les physiciens de l'atmosphère. On se référera par exemple à Pruppacher et Klett (1997) pour une étude détaillée.

Les gouttelettes et les cristaux se forment autour d'aérosols (nucléation) puis peuvent en collecter par interception. Dans un nuage mixte, le givrage des cristaux transfère vers la glace des aérosols préalablement capturés par les gouttelettes.

La captation dynamique est liée aux mouvements relatifs des aérosols et des gouttelettes ou des cristaux. La seule prise en compte du déplacement des hydrométéores conduit à des expressions analytiques simples permettant de quantifier cette collecte (Chaumerliac, 1984 ; voir chapitre 6 et annexe 4). Dans un nuage mixte, le déplacement de l'aérosol est en partie imposé par les flux locaux de chaleur et de vapeur d'eau (effets phorétiques). Ces effets ont été étudiés autant théoriquement (Miller et Wang, 1989 ; Prodi et Oraltay, 1991) qu'expérimentalement (Song et Lamb, 1991). Ces effets phorétiques favorisent la collecte des aérosols fins ($< 1\mu\text{m}$) par les gouttelettes et de l'aérosol grossier ($> 1\mu\text{m}$) par les cristaux de glace.

La nucléation des gouttelettes et des cristaux conduit à une ségrégation entre différentes populations d'aérosols. En effet, noyaux de condensation des gouttelettes et noyaux glaçogènes sont chimiquement très distincts. Les premiers sont en général solubles ou au moins très hydrophiles, alors que les seconds sont au contraire insolubles. De plus les seconds se trouvent en général dans la fraction grossière alors que les premiers proviennent de la fraction fine voire ultrafine de l'aérosol.

Borys et al. (1988) ont étudié l'influence de ces différents mécanismes sur la composition finale de la neige en comparant les concentrations mesurées dans des collectes simultanées de la neige précipitante et du givre formé sur un portique rotatif. Ils concluent d'abord à la très faible importance du phénomène de captation dynamique de l'aérosol interstitiel et indiquent le givrage des cristaux comme mécanisme principal d'incorporation d'aérosols dans la neige précipitante. L'existence d'une ségrégation entre les différentes espèces chimiques est observée par ces auteurs, les composés caractéristiques des noyaux glaçogènes (éléments crustaux) étant proportionnellement plus concentrés dans la neige que dans les gouttes. Cette ségrégation est beaucoup moins importante que ne le laissent prévoir les seuls mécanismes de nucléation et de captation dynamique : le givrage la réduit très nettement en transférant vers la glace des aérosols initialement capturés par les gouttelettes.

3 L'INCORPORATION DES GAZ.

A la différence des aérosols, les gaz ne sont pas impliqués dans la nucléation ; leur incorporation ne pourra donc se faire que directement dans le cristal pendant sa croissance par diffusion de vapeur d'eau, ou au moment du givrage. L'incorporation dans l'eau est donc un point important dans la description des mécanismes d'incorporation des gaz dans la neige.

3.1 Dans les gouttelettes d'eau surfondue.

L'incorporation des gaz dans l'eau atmosphérique a d'abord été traitée comme la capture des aérosols, c'est-à-dire comme l'interception de molécules de gaz par une goutte d'eau pendant sa chute. Des expériences ont ensuite montré que l'eau des nuages peut aussi dégazer. Par exemple si les gouttelettes interceptent des aérosols très acides tels que ceux provenant de panaches industriels, on assiste à une réémission des acides faibles gazeux comme SO_2 (Dana et al., 1975). La notion d'équilibre de solubilisation a donc été appliquée aux systèmes atmosphériques : goutte de pluie d'abord, puis nuages et brouillards. La loi de Henry impose alors un rapport constant entre concentration dans la solution et pression partielle du gaz dans l'air environnant. Dans le cas des composés qui, en solution, sont impliqués dans un équilibre supplémentaire (c'est le cas de l'équilibre de dissociation des acides faibles, ou de l'équilibre d'hydratation pour les composés carbonylés), on modifie le modèle précédent par l'introduction de la constante de Henry effective (voir chapitre 5 pour des détails). La notion d'équilibre de solubilisation est couramment utilisée, notamment dans les modèles de chimie atmosphérique couplés avec des modèles de transport méso-échelle (Audiffren et al., sous presse) pour traiter la partition des espèces gazeuses entre les phases liquide et vapeur.

Le développement de mesures simultanées des gaz et de l'eau dans les systèmes multiphasiques a montré que l'équilibre de solubilisation précédent était rarement respecté. Outre les éventuels artefacts de mesure, les explications avancées pour rendre compte de ces écarts à la loi de Henry sont basées sur la prise en compte de la cinétique des différents phénomènes en jeu dans l'incorporation des gaz (Schwartz, 1986 ; Winiwarter et al., 1994) et leur réactivité dans l'eau (Laj et al., 1997).

Cette incorporation des gaz dans l'eau en présence de glace sera discutée en détail au chapitre 5.

3.2 Incorporation directe des gaz dans les cristaux pendant ou après leur croissance.

D'un point de vue théorique, il n'y a pas de raison de considérer l'incorporation des gaz dans la glace différemment de leur incorporation dans l'eau : dans les deux cas, la thermodynamique des mélanges peut être appliquée. On observe un certain parallèle dans le développement chronologique des notions utilisées pour décrire ces 2 phénomènes.

Huebert et al. (1983) observent que pendant des chutes de neige, la concentration de HNO_3 dans

l'air chute rapidement : celui-ci est efficacement incorporé dans les flocons de neige pendant leur chute.

Contrairement à l'incorporation des gaz dans l'eau, pour laquelle l'équilibre de solubilisation a été appliqué, c'est la cinétique de l'incorporation des gaz dans la glace qui a été étudiée en laboratoire. Les principaux gaz étudiés ont été SO_2 , HCl et HNO_3 , à cause de leur rôle dans le phénomène des pluies acides, puis pour HCl de sa relation avec la destruction de l'ozone stratosphérique (Solomon et al., 1986 ; Molina et al., 1993).

Valdez et al. (1989) étudient l'incorporation de SO_2 dans des cristaux au cours de leur formation par diffusion de vapeur d'eau. Leurs données montrent que la masse de gaz incorporée dans la glace est une fonction linéaire de la masse de glace déposée. En fait, la concentration dans la glace ne dépend que de la concentration dans l'air. Ceci est très cohérent avec le modèle de l'incorporation par cocondensation (Sigg et al., 1992 ; Dominé et al., 1995) dans lequel la relation entre la concentration dans la glace et dans l'air est déterminée par le rapport entre les pressions partielles de gaz et de vapeur d'eau dans l'air (d'après la théorie cinétique des gaz, le flux de molécules d'un gaz donné à la surface du cristal est proportionnel à sa pression partielle : Atkins, 1992), corrigé par les probabilités de collage respectives de ces gaz à la surface de la glace.

Une fois le cristal formé, l'incorporation des gaz se fera d'abord par adsorption, puis par diffusion dans le volume du cristal, jusqu'à atteindre une valeur limite fonction de la pression partielle du gaz et de la température : la solubilité du composé dans la glace.

L'étude de l'adsorption des gaz réactifs sur la glace aux températures d'intérêt troposphérique ($> -30^\circ\text{C}$) est difficile : la surface de la glace est trop dynamique à ses températures (certains auteurs parlent de couche quasi-liquide : Adamson, 1970 ; Valdez et al., 1989 ; Sommerfeld et Lamb, 1986). L'extrapolation des données obtenues à plus basse température ($< -70^\circ\text{C}$) est elle-même sujette à caution : la dynamique de la surface à ces températures étant beaucoup plus réduite, les phénomènes en jeu peuvent être différents.

Alors que les données thermodynamiques (constantes de Henry) sont nombreuses pour l'incorporation des gaz dans l'eau, elles sont beaucoup plus rares pour l'incorporation dans la glace. Seuls HCl et HNO_3 ont été étudiés en terme de solubilité et diffusion dans le monocristal de glace (Thibert et Dominé, 1997 ; Thibert, 1996).

La faculté pour un gaz d'être incorporé à l'équilibre thermodynamique dans un monocristal de glace va dépendre de plusieurs paramètres, dont la vitesse de croissance du cristal et le coefficient de diffusion du gaz dans le réseau du cristal de glace. Dominé et Thibert (1996) proposent un mécanisme d'incorporation selon lequel, dans une gamme de vitesses de croissance raisonnable (0.5 à 2 $\mu\text{m/s}$) la concentration de HCl est déterminée par la cinétique de cocondensation alors que celle de HNO_3 l'est par l'équilibre thermodynamique. Cette différence entre les deux gaz est liée à des coefficients de diffusion différents : HNO_3 diffuse 50 fois plus vite que HCl .

3.3 Transfert vers les cristaux des gaz dissous dans l'eau: le givrage.

La solubilité des gaz est beaucoup plus grande dans l'eau que dans la glace. A titre d'exemple, le tableau I.1. compare les concentrations d'acide nitrique et chlorhydrique dans de la glace monocristalline et de l'eau en équilibre avec une pression partielle de gaz de 10^{-6} Pa.

	HCl	HNO ₃
Solubilité dans la glace (µg/g)	0.42	0.02
Solubilité dans l'eau (µg/g)	1400	2650

Tableau I.1. : Solubilités comparées de HCl et HNO₃ dans l'eau et dans la glace à -15 °C, pour une pression partielle de gaz dans l'atmosphère de 10^{-6} Pa.

Quand l'eau gèle, le réseau cristallin ne peut donc pas incorporer la totalité des gaz dissous dans l'eau. On assiste à une exclusion des solutés par le front de solidification, phénomène bien connu des métallurgistes. La croissance du cristal, par ce phénomène de ségrégation, va enrichir la solution mère. Celle-ci peut alors se trouver sursaturée en gaz dissous et en perdre une partie vers l'atmosphère. On introduit donc un facteur de rétention Γ , défini comme le rapport de la concentration du soluté dans la glace après solidification à sa concentration initiale dans l'eau. Si la solidification se fait dans des conditions d'équilibre thermodynamique, ce facteur de rétention doit être largement inférieur à 1. C'est en fait le rapport des solubilités du gaz dans la glace et dans l'eau. Certaines études, pour la plupart effectuées en laboratoire semblent montrer que ce n'est pas le cas et que d'autres paramètres doivent être pris en compte pour quantifier cette rétention (Tableau I.2.).

Espèce	Γ	Référence	Commentaire
SO ₂	0.012 + 0.0058 ΔT	Lamb et Blumenstein, 1987	Laboratoire
	0.25 + 0.012 ΔT	Iribarne et al, 1990	Laboratoire
	0.62	Iribarne et Barrie, 1995	Laboratoire
H ₂ O ₂	1	Iribarne et Pyshnov, 1990	Laboratoire
	0.24	Snider et al., 1992	Terrain
	0.05	Snider et Huang, 1998	Terrain
HCl, HNO ₃ , NH ₃	1	Iribarne et Pyshnov, 1990	Laboratoire

Tableau I.2. : Récapitulatif des mesures du coefficient de rétention Γ au cours du givrage pour différentes espèces (ΔT est la surfusion des gouttelettes).

Les facteurs qui contrôlent la rétention effective sont assez mal connus. On peut cependant lister quelques explications.

Certains auteurs (Mulvaney et al, 1988 ; Wolff et al, 1989) observent que les acides sont concentrés aux joints de grains, c'est à dire à la frontière entre les différents cristaux composant

la glace naturelle. En effet, la rupture de surfusion associée au givrage est associée à une avancée très rapide du front de glace (de l'ordre de $200\mu\text{m/s}$), qui peut donner lieu au développement de dendrites emprisonnant des poches de liquide concentré (Lehmann et al, sous presse). La glace formée est alors polycristalline, avec des inclusions enrichies en solutés, ces inclusions se situant aux joints de grains. Elle peut être globalement sursaturée vis à vis de l'atmosphère.

Une fois la glace formée, on peut envisager que par diffusion des solutés dans le cristal ou dans les joints de grains elle dégaze pour se mettre à l'équilibre avec l'atmosphère. Snider et Huang (1998) suggèrent que l'importance d'un tel phénomène sera conditionnée par le rythme auquel les couches de givre se forment sur le cristal. Une fois une nouvelle couche formée, l'ancienne sera trop loin de la surface pour que la diffusion contribue significativement à un éventuel dégazage. (Voir chapitre 4 pour détails)

L'importance du givrage pour l'incorporation des gaz dans la glace reste une question ouverte.

4 TRANSFERTS D'ESPÈCES DANS LE NUAGE MIXTE : BILAN.

La figure I.1. résume les différents processus de transfert de matière (eau et impuretés) des différentes phases vers la glace décrits dans ce chapitre. La physique du nuage mixte est bien

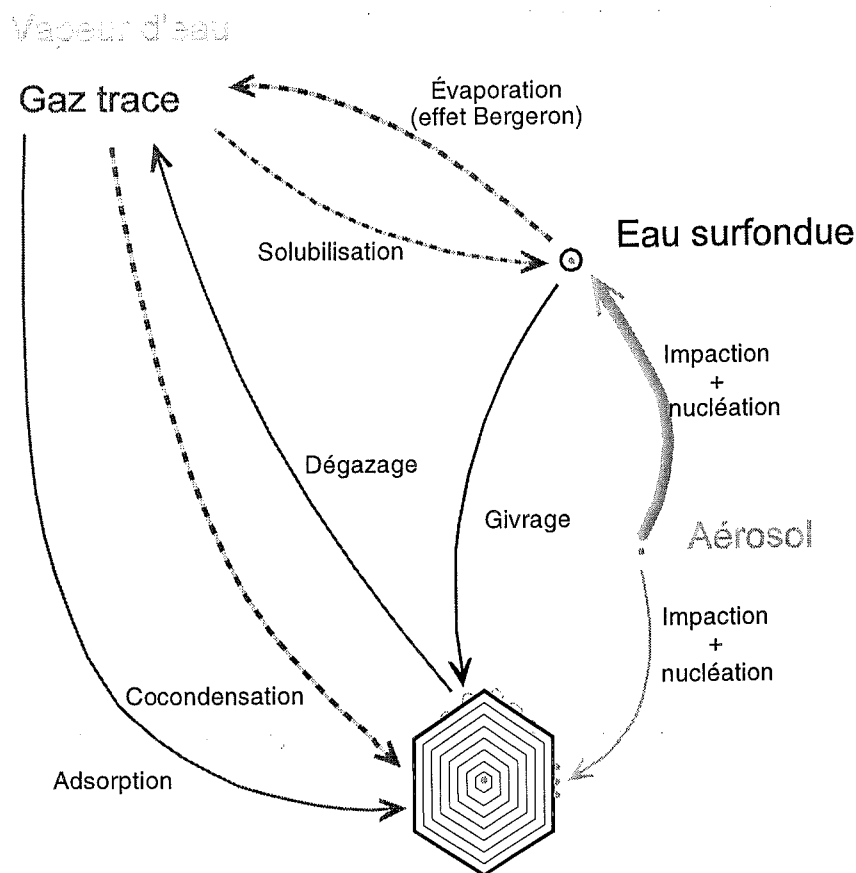


Figure I.1. : Schéma récapitulatif des différents mécanismes de transferts de masse entre les différentes phases du nuage mixte.

connue et l'incorporation des aérosols dans la glace à l'intérieur des nuages mixtes a été étudiée depuis longtemps (Borrrys et al., 1988 ; Vittori et Prodi, 1967) : la prépondérance de l'apport par le givrage semble établie. A l'opposé, l'importance relative des différents mécanismes d'incorporation des gaz dans le solide glace est loin d'être connue. Collett et al. (1991), Mitchell et Lamb (1989) ainsi que Mitchell et Borys (1991) concluent à la prépondérance de l'apport du givrage, cet apport semblant pour ces derniers auteurs indépendant du taux de givrage. Ne collectant que l'eau surfondue et la neige, ils n'ont aucun renseignement sur une éventuelle incorporation directe des gaz. A l'opposé, Takahashi et al. (1996) et Huebert et al. (1983) montrent des évidences d'incorporation de gaz pendant la croissance des flocons par diffusion de vapeur. Cependant, aucune des études citées ne peut établir l'importance relative des différents mécanismes d'incorporation dans la glace, car aucune ne représente une étude complète d'un nuage mixte, intégrant la collecte de toutes les phases (y compris gaz) et la caractérisation physique du nuage (granulométrie des phases condensées). Une telle stratégie a peut-être été adoptée dans certaines études aéroportées (Lacaux, communication personnelle) mais ne peut être assimilée à celle que nous exposons : un avion qui vole à 300km/h dans un système nuageux ne peut en aucun cas être assimilé à un point fixe du nuage et toute discussion des mécanismes d'incorporation dans les différentes phases est alors infiniment plus délicate, la variabilité spaciale du nuage associée au déplacement de l'avion se superposant à la variabilité temporelle de la masse d'air associée à la durée des prélèvements.

Chapitre II

INSTRUMENTS ET PROTOCOLES.

1 INTRODUCTION.

Notre objectif est d'établir la composition chimique de toutes les phases présentes dans un nuage froid, à savoir l'eau surfondue, la neige, l'air et les aérosols interstitiels afin de mieux comprendre le rôle de la glace dans la chimie troposphérique. Ceci nous impose des temps de collecte courts, pour lesquels les paramètres physiques susceptibles d'être importants (température, pression, contenu en eau et en glace du nuage ...) varient peu. De plus, cette étude devait initialement se placer en marge d'un programme européen (CIME) dans le cadre duquel les autres équipes présentes devaient effectuer des mesures sur de faibles pas de temps (de l'ordre de 5 minutes), nous incitant à offrir des mesures compatibles sur des échelles de temps comparables.

L'expérience passée du LGGE dans le domaine des collectes gazeuses par piégeage (tubes dénudeurs et chambres à brouillard) nous a amené à utiliser ces systèmes de collecte relativement sensibles et peu coûteux. Cependant, au Puy de Dôme, le nuage est beaucoup plus dense (LWC de l'ordre de 0.5 g/m^3 contre 0.1 g/m^3) qu'au Groenland où ces systèmes avaient auparavant été utilisés. Ceci nous a obligé à développer un dispositif permettant d'écarter les gouttes d'eau surfondues en amont du collecteur de gaz et d'aérosols. En effet, la formation de givre sur les filtres à l'entrée des chambres à brouillard biaise la mesure gazeuse, comme le montre le tableau II.1.

2 SÉPARATION DES GOUTTES.

2.1 Nécessité de cette séparation.

Au Groenland, l'eau surfondue venait givrer le filtre utilisé à l'entrée de la ligne de collecte des chambres à nébuliser. On a vu au chapitre I. que le givrage était susceptible de relarguer des espèces gazeuses peu solubles (typiquement SO_2 ou H_2O_2). Si on ne sépare pas correctement (c'est-à-dire sans rupture de surfusion) les gouttes surfondues du flux de collecte gazeuse, on risque une surestimation de la phase gazeuse (Snider et al., 1992), suite à la formation de givre

sur le filtre à l'entrée des lignes de collecte gazeuse.

fraction gazeuse	
HCl	$51 \pm 7 \%$
HNO ₃	$57 \pm 7 \%$

Tableau II.1 : Exemple de mesures de répartition (moyenne et écart type sur une journée de prélèvements) gaz-liquide pour HCl et HNO₃, avec formation de givre sur la ligne de collecte gazeuse. Théoriquement, la quasi-totalité de ces acides se trouve en phase liquide.

2.2 Base théorique : mouvement d'une goutte dans un fluide.

Le fluide exerce des forces sur la goutte (traînée) auxquelles s'ajoutent les forces extérieures (pesanteur, forces électriques ...). C'est le bilan de ces forces qui régit le déplacement de la goutte, selon les lois générales de la mécanique (Fuchs, 1964). Une approche plus empirique est possible par l'introduction de paramètres sans dimensions caractérisant l'écoulement et la particule dans l'écoulement (Baron et Willeke, 1993). Le nombre de Reynolds renseigne sur la nature de l'écoulement : plus il est grand, plus l'inertie du gaz l'emporte sur sa viscosité et plus l'écoulement est turbulent. Le nombre de Stokes St reflète la capacité de la goutte à suivre l'écoulement. Plus il est grand, moins la particule peut suivre l'écoulement. Ainsi, un moustique dans l'écoulement d'air autour d'une voiture a un fort nombre de Stokes : il finit écrasé sur le pare-brise, alors qu'une particule de combustion d'une cigarette prise dans l'écoulement d'air des poumons d'un fumeur a un relativement petit nombre de Stokes : une bonne partie de la fumée ressort à l'expiration.

Nombre de Reynolds

Ce nombre mesure le niveau de turbulence de l'écoulement. Plus un fluide est visqueux, mieux il dissipe l'énergie cinétique du gaz et moins la turbulence peut se développer. L'importance de la turbulence est alors caractérisée par le rapport des forces d'inertie du fluide sur la viscosité de celui-ci :

$$Re = \frac{Vd}{\nu}$$

Où V est la vitesse de l'écoulement, d une longueur caractéristique (la largeur de l'obstacle pour un écoulement autour d'un obstacle, le diamètre du tube pour l'écoulement dans une conduite...), ν la viscosité cinématique du fluide.

Temps de relaxation τ

Le temps de relaxation est le temps mis par une goutte pour atteindre 1/e de sa vitesse de chute libre quand partant du repos, elle n'est soumise qu'à son poids et sa traînée aérodynamique. Plus

généralement, c'est le temps nécessaire pour réduire d'un facteur e l'écart de vitesse entre la goutte et le flux quand les conditions de celui-ci changent brutalement.

$$\tau = \frac{\rho_d d_p^2}{18 \eta} \quad \text{où} \quad \begin{array}{l} \eta = 1.74 \cdot 10^{-5} \text{ Pa.s } \text{ viscosité de l'air} \\ \rho_p = 1 \text{ kg/l } \text{ masse volumique (ici de la goutte d'eau)} \\ d_p \text{ diamètre de la goutte} \end{array} \quad (1)$$

Distance d'arrêt A

C'est la distance qu'aura eu le temps de parcourir la goutte pendant le temps de relaxation τ , en considérant qu'elle se déplace encore à sa vitesse initiale V_0 .

$$A = \tau V_0 \quad (2)$$

Nombre de Stokes

C'est le rapport entre la distance d'arrêt A et une dimension d, caractéristique de l'écoulement. On retrouve bien la notion intuitive : si A est beaucoup plus grande que d (pour le moustique, d sera la hauteur de la voiture ; pour la particule de fumée, ce sera la longueur moyenne d'une alvéole pulmonaire) alors la particule s'écrase sur l'obstacle (elle ne suit pas le flux qui, lui, le contourne), sinon, elle passe.

$$St = \frac{\rho_d d_p^2 V_0}{18 \eta d} \quad \text{où} \quad \begin{array}{l} \eta = 1.74 \cdot 10^{-5} \text{ Pa.s } \text{ viscosité de l'air} \\ \rho_p = 1 \text{ kg/l } \text{ masse volumique, ici de la goutte} \\ d_p \text{ diamètre de la goutte} \\ V_0 \text{ vitesse de l'écoulement} \\ d \text{ dimension caractéristique de l'écoulement considéré} \end{array} \quad (3)$$

On introduit également le nombre de Stokes critique St^* , qui ne dépend que de l'écoulement (i.e. du nombre de Reynolds Re) : c'est le nombre de Stokes à partir duquel la particule a plus de 50% de chance de ne pas passer l'obstacle. La relation entre St^* et Re est souvent empirique. Dans le cas de l'écoulement autour d'un obstacle, Fuchs (1964) donne :

$$St^* = \frac{12/10 + 1/12 \ln(1+Re)}{1 + \ln(1+Re)}$$

2.3 Séparateur de gouttes.

2.3.1 Principe de base.

Il existe de nombreuses techniques de séparation des éléments solides (aérosols, cristaux de glace) ou liquides (gouttelettes de nuages) de la phase gazeuse interstitielle (Marple et al., 1993) : par impaction sur un obstacle (c'est ce que nous utilisons pour collecter l'eau surfondue), par mise en rotation de l'écoulement, entraînant une impaction sur les parois du cyclone, ... Ces techniques nous sont ici interdites à cause du risque d'artefact dû à la rupture de surfusion accompagnant l'impaction des gouttes. Nous avons donc opté pour une technique utilisée pour les mesures aéroportées : on pompe à contre-courant à faible vitesse dans un flux rapide. De cette façon, les gouttes, trop inertes, ne peuvent prendre le virage et sont écartées du flux de collecte.

2.3.2 Géométrie et dimensions.

La géométrie la plus simple pour cela est celle d'un picot dans un tuyau. Cependant, elle présente l'inconvénient d'entraîner un dépôt de givre à l'arrière du picot, ne donnant ainsi pas une réponse totalement satisfaisante au problème posé (Figure II.1). Nous avons donc adopté une géométrie basée sur 2 tubes coaxiaux, le flux principal circulant dans le

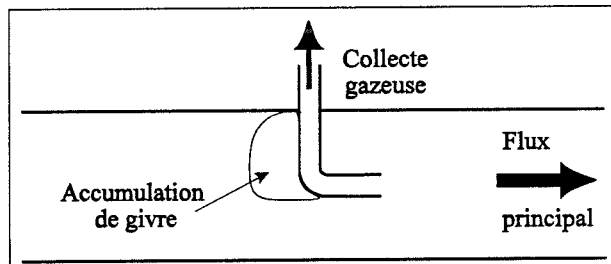


Figure II.1 : Géométrie inadéquate à la collecte dans les nuages froids à cause des risques de réémission de gaz lors du dépôt de givre.

plus petit tube, et le prélèvement s'effectuant dans l'interstice entre les 2 tubes (Figure II.2.). Une telle géométrie avait déjà été adoptée dans d'autres travaux (Munger et al., 1995). Ces auteurs en avaient estimé le diamètre de coupure à $1 \mu\text{m}$ par une modélisation des trajectoires de particules pour la géométrie de leur séparateur, avec un flux laminaire. De façon à conserver le même diamètre de coupure, avec une géométrie analogue, mais des flux différents, il faut garder les nombres de Stokes et de Reynolds proches de ceux de l'écoulement initial. Dans notre géométrie (Figure II.2), l'écoulement est caractérisé par 2 nombres de Reynolds : dans la conduite principale, et dans l'espace entre les cylindres. Le nombre de Stokes fait intervenir une dimension d caractéristique de l'écoulement (éq II.3).

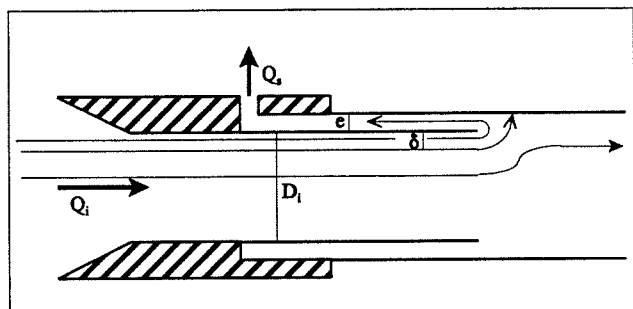


Figure II.2 : Notations et illustration du calcul de dimensionnement du séparateur. Q_i débit principal ; Q_s débit d'échantillonnage ; D_i diamètre du tube intérieur ; e écart entre les 2 tubes coaxiaux ; δ largeur de la couronne permettant un débit Q_s dans le tube principal.

Nous avons choisi de prendre $d = \delta + e$, où e est l'épaisseur entre les 2 cylindres et δ l'épaisseur de l'écoulement dans le cylindre principal permettant un débit égal au débit d'échantillonnage :

$$\delta = \frac{D_i}{2} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{Q_s}{Q_i}} \right) \approx \frac{D_i}{4} \frac{Q_s}{Q_i} \quad \text{où} \quad \begin{array}{l} D_i = \text{diamètre conduit principal} \\ Q_i = \text{débit conduit principal} \\ Q_s = \text{débit d'échantillonnage} \end{array} \quad (4)$$

Le problème se résume à gérer 3 contraintes pour 2 grandeurs à déterminer : D_i , le diamètre du tube intérieur, et e l'écart entre les 2 tubes coaxiaux. Le choix du nombre de Reynolds à respecter en priorité étant discutable, nous avons choisi de respecter une quatrième contrainte : l'égalité des rapports de vitesse entre les 2 flux. De plus, c'est ce rapport qui fixe la dimension e quand D_i et le rapport des débits sont fixés :

$$e = \frac{D_i}{2} \left(\sqrt{1 + \frac{Q_s}{Q_i} \frac{V_i}{V_s}} - 1 \right) \approx \frac{D_i}{4} \frac{Q_s}{Q_i} \frac{V_i}{V_s} \quad (5)$$

D_i diamètre conduit principale
 où Q_i, V_i débit, vitesse conduit principal
 Q_s, V_s débit, vitesse d'échantillonnage

En reportant les 2 égalités précédentes dans l'expression du nombre de Stokes (équation 3), on obtient :

$$St = \frac{8 \rho_d d_p^2 Q_i}{9 \pi \eta D_i^3 \frac{Q_s}{Q_i} \left(1 + \frac{V_i}{V_s} \right)} \quad \text{où} \quad \begin{array}{l} D_i \text{ diamètre conduit principal} \\ Q_i, V_i \text{ débit, vitesse conduit principal} \\ Q_s, V_s \text{ débit, vitesse d'échantillonnage} \end{array} \quad (6)$$

Dans cette équation, l'ensemble des paramètres est imposé, soit par les débits adoptés soit par l'analogie avec Munger et al., 1995 (égalité des rapports des vitesses et des nombre de Stokes). On obtient alors les dimensions reportées sur la figure II.3. Le calcul a posteriori des nombres de Reynolds donne des valeurs de 26500 dans notre conduit principal (contre 34000 pour Munger et al., 1995) et 470 dans le conduit d'échantillonnage. Les variations de comportement de l'écoulement étant de moins en moins grande quand le nombre de Reynolds augmente au delà de 2300 (apparition de la turbulence), cet écart n'est probablement pas dommageable. Dans le conduit d'échantillonnage, le nombre de Reynolds est inférieur à 2300, ce qui assure un écoulement laminaire, indispensable pour l'utilisation de tubes dénudeurs.

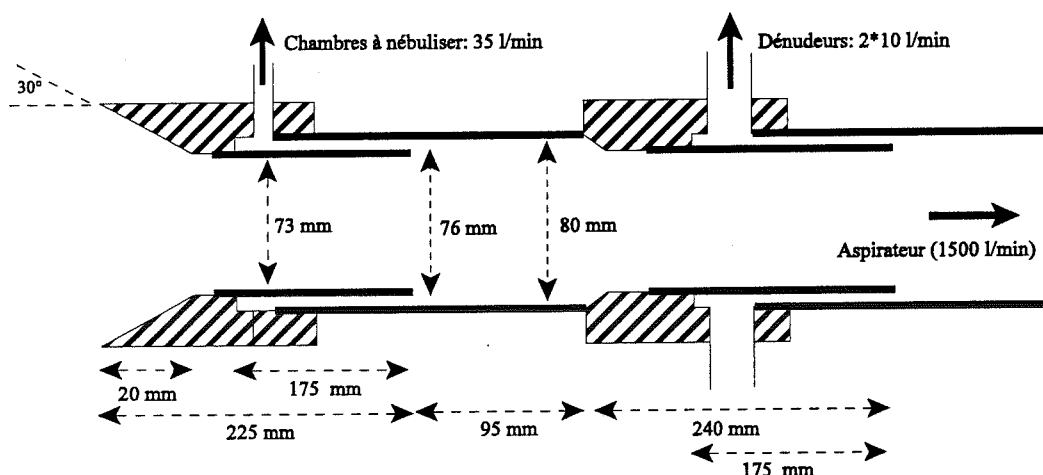


Figure II.3. : Dimensions du séparateur de gouttes, diamètre de coupure estimé : $1\text{ }\mu\text{m}$.

	Munger et al, 1995	Ce travail
Q_i (l/min)	1200	1500
Q_s (l/min)	50	30
D_i (cm)	5	7.3
V_i / V_s	10.5	11
e (cm)	0.5	0.4
Re_i	34000	26500
Re_s	630	470
St	3.6	3.6
St^*	0.18	0.18

Tableau II.2. : caractéristiques effectives du modèle de séparateur et géométrie calculée.

2.3.3 Tests du séparateur en laboratoire.

Les calculs précédents renseignent seulement sur la grandeur du diamètre de coupure : “Seules les particules de diamètre inférieur à $1\text{ }\mu\text{m}$ ont une chance d’être collectées derrière le séparateur”. Cette évaluation dépend d’un certain nombre d’approximations et de choix arbitraires de paramètres. Il nous fallait donc effectuer des tests supplémentaires pour obtenir des données plus précises : “n % des particules de diamètre inférieur à $x\text{ }\mu\text{m}$ sont collectées derrière le séparateur”.

2.3.3.1 Test direct.

Pour évaluer l'efficacité de collecte des aérosols en fonction du diamètre, le moyen le plus direct est d'injecter dans un air propre un aérosol connu et de mesurer la concentration présente dans le flux principal du séparateur et dans le flux de collecte. Le dispositif expérimental que nous avons pu

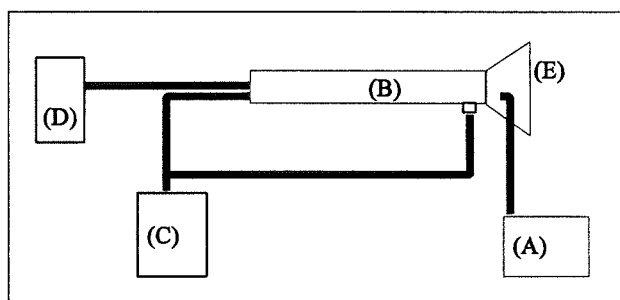


Figure II.4. : Dispositif de test du séparateur de gouttes (B); (A) = générateur d'aérosols calibrés ; (C) = analyseur d'aérosols + pompe du flux de collecte ; (D) = pompe du flux principal ; (E) = filtre à particules.

utiliser au Finnish Meteorological Institute est schématisé sur la figure II.4 : un filtre à l'entrée du séparateur permet d'obtenir un écoulement débarrassé de l'aérosol ambiant. Le diamètre de l'aérosol injecté doit pouvoir varier entre 0.1 et 3 μm (le diamètre de coupure a été évalué à 1 μm), ce qui nous a obligé à utiliser 2 types d'appareils, les uns couvrant la gamme allant de 0.1 à 0.7 μm , les autres de 0.8 à 3 μm (Tableau II.3).

Gamme de diamètre	Générateur	Détecteur
0.1 à 0.7 μm	Condensateur	DMPS (Differential Mobility Particle Sizer)
0.77 à 3 μm	Orifice Vibrant	APS (Aerodynamic Particle Sizer)

Tableau II.3 : Générateurs et détecteurs d'aérosols utilisés pour l'évaluation du séparateur de gouttes.

Générateur d'Aérosols à Orifice Vibrant (VOAG)

Ces générateurs produisent des gouttelettes de diamètre unique variable. Un jet de liquide passe à travers un orifice dont les vibrations à une fréquence donnée le cassent en gouttes de diamètre uniforme. Ce diamètre, sa stabilité et son caractère uniforme dépendent du diamètre de l'orifice, de la vitesse du jet, du liquide utilisé et de la fréquence de vibration de l'orifice (Berglund et Liu, 1973 ; John, 1993). Il est typiquement de quelques dizaines de microns. Dans notre cas, le liquide utilisé était un mélange de propanol et d'huile, la fraction molaire du mélange jouant elle aussi sur le diamètre des aérosols générés par évaporation rapide du propanol au passage à travers un tube chauffé. Cette technique permet d'obtenir des diamètres de 0.77 à 3 μm .

Condensateur

En soufflant de l'air comprimé à travers une solution, on produit un brouillard dont les plus grosses gouttes sont retenues par impaction sur les parois. On obtient ainsi des particules de diamètres de 1 à 6 μm (John, 1993). La solution utilisée est un mélange de propanol et d'huile.

L'aérosol obtenu après évaporation du propanol dans un tube chauffant mesure de 0.1 à 0.7 μm de diamètre (pour 2 dosages différents du mélange initial). Ce type de générateur produit des particules dont le spectre en taille s'étend sur quelques dixièmes de micromètres.

Aerodynamic Particle Sizer APS

Cet appareil mesure grâce à un laser à effet Doppler l'écart de vitesse entre le gaz porteur et les particules au passage dans un rétrécissement accélérateur : la particule accélère moins que le gaz du fait de sa plus grande inertie. L'écart en vitesse est relié à la masse de la particule donc à son diamètre par une courbe de calibration propre à chaque appareil (Baron et al, 1993 ; Chen et al, 1985). On mesure ainsi les aérosols de diamètre 0.8 à 30 μm .

Differential Mobility Particle Sizer DMPS

Cet appareil classe les particules en fonction de leur mobilité électrique. Les particules, chargées par une source radioactive, passent dans un champ électrique entre 2 cylindres coaxiaux, dans lequel elles sont déviées. Selon la tension appliquée entre les 2 cylindres, la fraction des particules qui passera par un orifice situé à leur extrémité aura un diamètre connue (Yeh, 1993 ; Reischl, 1991). La concentration en particules est alors mesurée par un compteur de noyaux de nucléation (CNC : Cheng, 1993).

Résultats

Le filtre utilisé pour écarter l'aérosol ambiant (Figure II.4.) est efficace : le CNC mesure un bruit de fond de l'ordre de 10 particules. cm^{-3} (de diamètre inférieur à 1 μm) ; l'APS ne détecte de particules que sur le canal 0.77 μm ($1.1 \pm 0.3 \cdot 10^{-2}$ particules. cm^{-3}). Les concentrations effectivement mesurées se sont révélées supérieures à ce bruit de fond, sauf dans le flux de collecte pour les diamètres supérieurs à 0.8 μm . L'efficacité de collecte est nulle pour l'aérosol de diamètre supérieur à 0.8 μm .

On définit l'efficacité de collecte du système comme le rapport entre la concentration en particules dans le flux de collecte aval et celle dans le flux avant le séparateur. Le rapport des flux dans les 2 conduites (1500 l/min dans le flux principal et 30 l/min dans la ligne de collecte) permet d'approcher la concentration en particules dans le flux avant le séparateur par la mesure faite dans le flux principal après séparation, et l'efficacité de collecte est alors définie par :

$$e = \frac{C_{\text{collecte}}}{C_{\text{principal}}} \quad \text{où} \quad \begin{array}{l} C_{\text{collecte}} \text{ concentration de la ligne de collecte} \\ C_{\text{principal}} \text{ concentration du flux principal} \end{array} \quad (7)$$

Dans la gamme 0.77-3 μm , le générateur (VOAG) fournit un aérosol de diamètre uniforme, de sorte que chaque point de mesure représente un test différent. Au contraire, pour la gamme 0.1-0.7 μm , le générateur (condenseur) fournit une distribution d'aérosol plus large, nous permettant ainsi une mesure directe de l'efficacité sur toute une gamme de diamètres, cette

gamme ne dépendant que du mélange propanol-huile utilisé. L'efficacité ainsi mesurée est reportée sur la figure II.5. La précision de la mesure devient très faible dans la partie inférieure des spectres générés par le condenseur ; ceci est dû aux faibles concentrations de particules dans cette zone du spectre. Dans les parties de spectres où les mesures deviennent plus fiables, l'efficacité vaut $54 \pm 8\%$ entre 0.1 et 0.7 μm , et devient quasi-nulle entre 0.7 et 0.8 μm , zone dans laquelle nous ne disposons pas de mesures.

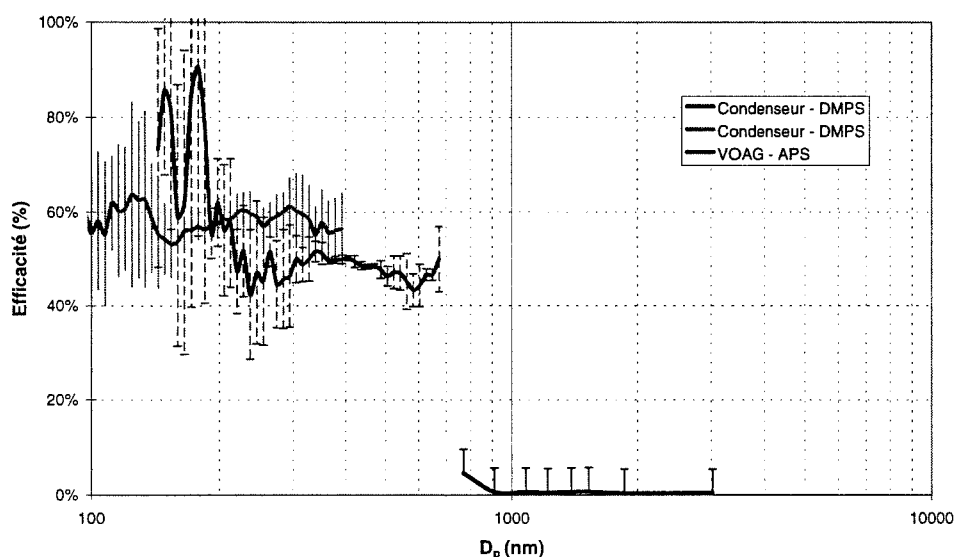


Figure II.5. : Efficacité de collecte des aérosols fins mesurée dans la ligne de collecte des chambres à brouillard.

2.3.3.2 Test indirect.

Une autre série de tests a consisté à comparer l'aérosol collecté derrière le séparateur et un aérosol de référence, collecté en parallèle, sans séparateur. Les résultats de l'analyse chimique de ces filtres sont résumés dans le tableau II.4. L'efficacité de collecte dépend de l'espèce chimique. Si on suppose que cette dépendance est due à la répartition des espèces chimiques dans les différentes gammes de diamètres, on obtient une information sur le diamètre de coupure et l'efficacité de collecte de notre séparateur.

Dans l'atmosphère de nos régions montagneuses plus encore qu'ailleurs, le calcium est principalement (95%) présent dans le mode grossier ($> 1 \mu\text{m}$) (Milford et Davidson, 1985) et est totalement écarté par le séparateur, indiquant donc pour celui-ci un diamètre de coupure inférieur à $1 \mu\text{m}$. A l'inverse, le sulfate et l'ammonium sont eux plutôt représentatifs de la fraction fine de l'aérosol ($< 1 \mu\text{m}$: Milford et Davidson, 1987) présent en zone urbaine. Notre test a été effectué en zone semi-urbaine, sur le campus de Saint-Martin-d'Hères. On suppose que l'essentiel du sulfate et de l'ammonium est dans la fraction fine, alors l'efficacité de collecte de

l'aérosol fin doit être celle de ces 2 espèces : environ 55%. Ce test est très cohérent avec les résultats trouvés dans le test direct.

	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
concentration (μg.m ⁻³)								
sans séparateur	32	530	92	8	1195	47	658	1421
avec séparateur	17	276	34	0	13	18	97	755
efficacité de collecte (%)	53	52	37	0	1	37	15	55

Tableau II.4 : Test d'efficacité de collecte des aérosols à travers le séparateur de gouttes.

2.3.4 Conclusion.

Le diamètre de coupure mesuré (0.75 μm) pour le séparateur nous assure d'écarter la totalité des gouttes des lignes de collecte gazeuse, ce qui était l'objectif fixé. Nous avons également évalué l'efficacité de collecte de l'aérosol interstitiel (54 %). L'aérosol collecté n'est ni représentatif de l'aérosol total, ni de la fraction fine habituellement mesurée (< 1 μm) : il nous manque la partie entre 0.8 et 1 μm. Les mesures effectuées devront donc être considérées avec précaution.

Diamètre de coupure	Efficacité de collecte de l'aérosol fin
0.75 ± 0.05 μm	54 ± 8 %

Tableau II.5 : Caractéristiques effectives du séparateur de gouttes.

3 LES PHASES CONDENSÉES.

3.1 L'eau surfondue.

La collecte de l'eau surfondue se fait dans un impacteur (Figure II.6) adapté aux environnements ventés (Kruisz et al, 1993). Ceux-ci indiquent un diamètre de coupure de 10 μm pour un débit de 80 m³/h. Nous utilisons un aspirateur dont le débit mesuré est 105 m³/h au sommet du Puy de Dôme : le rayon de coupure est légèrement modifié. Ce changement de débit affecte le nombre

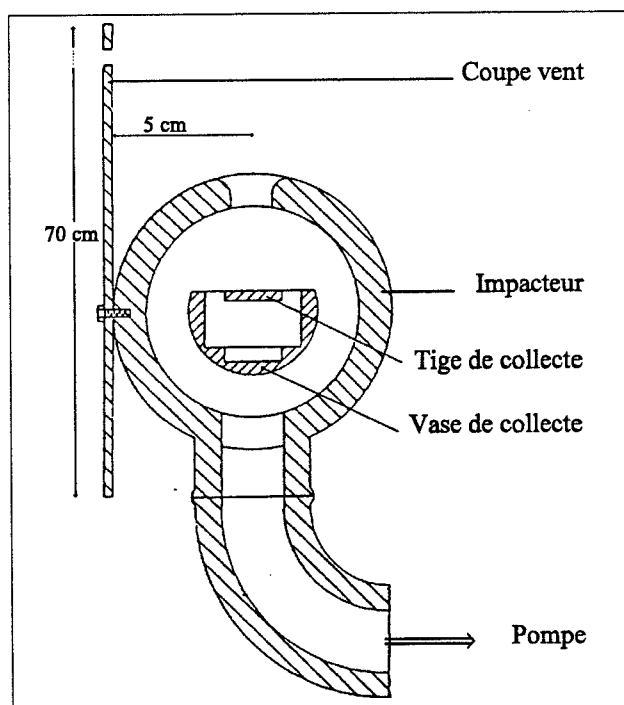


Figure II.6. : Coupe du dispositif de prélèvement des gouttelettes surfondues (impacteur) ; adapté de Kruisz et al.(1993).

Reynolds de l'écoulement, mais pas le nombre de Stokes critique (§ II.1.2.). On peut donc supposer que le rayon de coupure ne dépend plus du débit qu'à travers le nombre de Stokes et égaliser ces nombres pour les 2 écoulements. Ceci donne en utilisant la définition du nombre de Stokes (§ II.2.2)

$$(V d_p^2)_{\text{Kruisz}} = (V d_p^2)_{\text{ce travail}} \quad (8)$$

Où V est la vitesse du flux à l'entrée de l'impacteur et d_p le diamètre de coupure de l'impacteur pour cette vitesse du flux. Cette égalité nous donne le nouveau diamètre de coupure en fonction du diamètre cité par Kruisz et al. (1993) et des vitesses de flux dans les 2 cas.

L'autre paramètre important est ici le temps de collecte nécessaire à la constitution d'un échantillon analysable (~3 g). On peut attendre des contenus en eau dans le nuage de 0.1 à 0.8 g/m³ au Puy de Dôme. Si l'efficacité de collecte de nos gouttelettes est de 70%, cela implique un pas de temps maximum d'environ 30 min.

	Débit (m3/h)	Stokes critique St^*	Reynolds	Ø coupure (µm)
Kruisz et al	80	0.197	6891	10
Ce travail	105	0.193	8752	8.5

Tableau II.6 : *Caractéristiques de l'impacteur utilisé pour la collecte de l'eau surfondue.*

Dans un nuage surfondu, l'eau givre à l'impaction et est recueillie sous forme de glace. On a vu au chapitre 1 que ceci peut entraîner une perte partielle des gaz solubilisés. Ce problème est intrinsèquement lié à l'un des mécanismes en jeu dans l'incorporation des acides dans la glace. A ce titre, nous faisons le choix de lui consacrer le chapitre 4, même si cette étude peut être considérée comme une validation de la mesure effectuée et aurait à ce titre sa place ici-même dans l'exposé de ce travail.

3.2 La neige.

La collecte de neige a été faite par dépôt sur des surfaces de verre préalablement lavées, quelques mètres à l'écart du dispositif de prélèvements afin d'éviter une éventuelle contamination par les passages nécessaires et répétés de personnes à proximité.

4 GAZ ET AÉROSOL INTERSTITIELS.

4.1 Principe général des mesures par piégeage.

La détermination de la concentration atmosphérique d'un gaz peut se faire directement (méthodes

spectroscopiques in situ) ou directement sur un échantillon d'air (CPG en ligne avec un détecteur adapté à l'espèce considérée) ou par collecte préalable du gaz trace dans un piège. Dans ce dernier cas, le gaz est ensuite extrait du piège et mesuré. La concentration atmosphérique est alors donnée par :

$$C_{\text{atm}}^X = \frac{m_{\text{piège}}}{V e} \quad \text{où} \quad \begin{array}{l} m_{\text{piège}} \text{ masse de X piégée} \\ V \text{ volume d'air pompé} \\ e \text{ efficacité du piège} \end{array} \quad (9)$$

L'efficacité de collecte peut s'évaluer par comparaison avec un standard de gaz connu qu'on fait passer sur le piège (on parle alors d'efficacité absolue). Les chambres à brouillard ont été calibrées de cette manière pour les acides formique et acétique (Léopold, 1995) et les tubes dénudeurs pour les acides nitrique et chlorhydrique (Silvente, 1993).

Nous avons ici estimé l'efficacité de nos collectes de gaz sur le terrain. En mettant 2 pièges en série, et en faisant l'hypothèse qu'ils fonctionnent à l'identique (la mise en série ne perturbe pas leur fonctionnement et ils ont la même efficacité), l'efficacité se calcule alors par :

$$\begin{array}{l} m_1 = C_{\text{atm}} V e \\ m_2 = (C_{\text{atm}} V - m_1) e \end{array} \quad \text{où} \quad \begin{array}{l} m_1 = \text{masse de gaz dans le premier piège} \\ m_2 = \text{masse de gaz dans le second piège} \\ C_{\text{atm}} = \text{concentration atmosphérique} \\ V = \text{volume d'air pompé} \\ e \text{ efficacité absolue} \end{array} \quad (10)$$

D'où l'on tire :

$$e = 1 - \frac{m_2}{m_1} \quad (11)$$

Cette estimation sur le terrain présente l'avantage de ne pas avoir à vérifier toutes les interférences pouvant affecter le piégeage des espèces mesurées (par exemple pour les acides faibles la variation du pH pendant le prélèvement à cause de la collecte d'autres gaz). C'est celle que nous avons donc adoptée.

4.2 Les tubes dénudeurs.

4.2.1 Principe de fonctionnement.

Ce système de piégeage des gaz a été historiquement mis au point pour permettre des mesures d'aérosol non biaisées par la phase gaz : si un aérosol alcalin est collecté sur un filtre, les gaz acides pompés pendant le prélèvement vont réagir avec lui et être piégés eux aussi sur le filtre. Il fallait donc un système permettant d'éliminer les gaz tout en collectant l'aérosol intact sur un

filtre en aval du piège pour les gaz. La séparation entre gaz et aérosols se fait dans un écoulement laminaire par diffusion différentielle. Les parois du tube à écoulement sont enduites d'un produit absorbant spécifique du gaz à piéger : la concentration en ce gaz au niveau des parois est supposée nulle. Il en résulte un gradient de concentration entre le centre de l'écoulement et les parois, qui fait diffuser

le gaz vers celles-ci où il est piégé (Cheng, 1993). Les aérosols ont un coefficient de diffusion 1000 fois plus petit que les gaz (Tableau II.7.) : ils ne diffusent pas assez vite pour atteindre les parois avant la fin du tube. L'écoulement est ainsi peu à peu vidé de ces molécules de gaz (Figure II.7.). Si l'écoulement n'est pas laminaire ($Re > 2300$), le tube ne fonctionne plus : la turbulence dépose l'aérosol sur les parois.

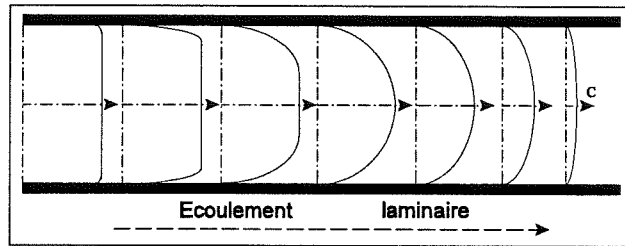


Figure II.7. : Principe de fonctionnement des tubes dénudeurs ; allure des profils de concentration d'un gaz totalement piégé par les parois d'un tube pour un écoulement laminaire ($Re < 2100$).

	air	aérosol 0.01 μm	aérosol 0.1 μm	aérosol 1 μm	aérosol 10 μm
Diffusivité (cm^2/s)	0.18	$5.5 \cdot 10^{-4}$	$6.8 \cdot 10^{-4}$	$2.7 \cdot 10^{-7}$	$2.4 \cdot 10^{-8}$

Tableau II.7. : Coefficients de diffusion comparés d'une molécule d'air et d'aérosols dans l'air.

4.2.2 Géométrie adoptée

L'ensemble de tubes choisi a été utilisé initialement par Rosenberg et al. (1988) et en régions polaires par Silvente (1993) (Figure II.8). Le moteur de la diffusion gazeuse (donc du piégeage) est le gradient de concentration entre le centre de l'écoulement et les parois, dont l'ordre de

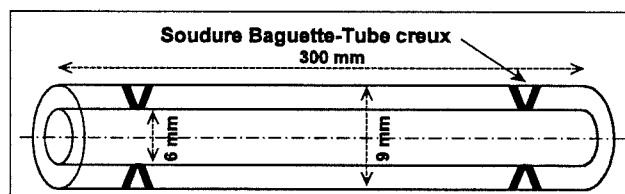


Figure II.8. : Géométrie des tubes dénudeurs utilisés (adapté de Silvente, 1993).

grandeur est C/d où C est la concentration dans l'air et d la dimension transversale (ici le diamètre) de l'écoulement. Plus d est petit, et plus la diffusion et donc le piégeage seront efficaces. Mais, dans le cas d'une géométrie cylindrique, le nombre de Reynolds, à débit fixé vaut :

$$Re = \frac{4Q}{\pi d v} \quad \text{où} \quad \begin{array}{l} d \text{ diamètre du cylindre} \\ Q \text{ débit volumique} \\ v \text{ viscosité cinématique de l'air} \end{array} \quad (12)$$

On ne peut donc pas diminuer arbitrairement d pour augmenter le gradient de concentration (donc l'efficacité du dénudeur) et rester en écoulement laminaire ($Re < 2300$). Dans le cas de la géométrie annulaire, le Reynolds vaut:

$$Re = \frac{4Q}{\pi(d_1 + d_2)v} \quad \text{où} \quad \begin{array}{l} d_1 \text{ diamètre intérieur} \\ d_2 \text{ diamètre extérieur} \\ Q \text{ débit volumique} \\ v \text{ viscosité cinématique de l'air} \end{array} \quad (13)$$

Le gradient de concentration est fonction de la différence entre ces 2 diamètres. On peut réduire cette différence et donc augmenter l'efficacité de piégeage sans augmenter le Reynolds. On peut donc à débit fixé avoir une meilleure efficacité, ou, à gradient de concentration fixé, avoir un plus grand débit.

Les calculs théoriques d'efficacité (Winiwarter, 1989) pour la géométrie des tubes que nous avons utilisé montrent que dans les conditions typiques attendues au Puy de Dôme ($P = 850$ mbar ; T entre -10 et 0°C), il faut maintenir un débit de l'ordre de 10 l/min pour avoir une efficacité théorique supérieure à 95% pour HCl et HNO_3 .

4.2.3 Enduits utilisés.

Le choix de l'enduit se fait en fonction de l'espèce étudiée et de la méthode analytique choisie. Na_2CO_3 avait déjà été utilisé au laboratoire comme enduit pour collecter les acides formique et acétique (Léopold, 1995). Ferm (1986) l'utilise pour piéger HNO_3 et HCl . C'est donc lui que nous avons adopté pour la collecte des gaz acides. Pour NH_3 , nous avons choisi H_3PO_4 (Rosenberg et al, 1989). Tous ces enduits sont préparés dans un mélange 1:1 eau : méthanol.

Espèce étudiée	Enduit utilisé	Référence
HNO_3 et HCl	Na_2CO_3 solution 10^{-2} M dans 1:1 eau:méthanol	Ferm 1986
acétique, formique		Norton 1992
NH_3	H_3PO_4 0.015 M dans 1:1 eau : méthanol	Rosenberg et al 1989

Tableau II.8. : Enduits de tubes dénudeurs utilisés.

4.2.4 Dispositif utilisé et protocoles.

Pour évaluer l'efficacité réelle de nos tubes, il est nécessaire d'en disposer 2 en série. Mais, d'après Silvente et Legrand (1995), la décomposition éventuelle d'aérosols tels que NH_4NO_3 ou NH_4Cl sur les filtres en sortie de système peut être source d' HNO_3 ou HCl capable de contaminer

le second tube par diffusion du gaz à contre-courant. Nous utilisons donc 3 tubes en série pour chaque type de prélèvement (NH_3 et acides), soit 6 tubes en tout par prélèvement.

Les protocoles de préparation des tubes sont repris de Silvente (1993) et Léopold (1995).

L'état de surface des tubes doit être aussi parfait que possible pour que l'enduit soit déposé de manière uniforme. D'où le protocole de lavage :

- _ rinçages à l'eau ultra-pure (résistivité $18\text{M}\Omega$),
- _ passage aux ultra-sons dans un bain d'eau ultra-pure,
- _ rinçage à l'eau ultra-pure.

Le plus tard possible avant le prélèvement, les tubes sont enduits sous une hotte à flux laminaire :

- _ préparation de la solution d'enduit (Tab II.8.),
- _ rinçage du tube à l'eau ultra-pure,
- _ pose d'un morceau de parafilm rincé à une extrémité du tube,
- _ remplissage du tube avec la solution d'enduit à l'aide d'une seringue,
- _ pose d'un morceau de parafilm rincé à l'autre extrémité du tube,
- _ attente d'environ 5 minutes,
- _ vidange de l'excès de solution.

Immédiatement après, les tubes sont séchés 8 par 8 à l'aide du système décrit sur la figure II.9 :

- _ bouteille d'azote N60,
- _ piège à charbon actif en verre,
- _ filtre téflon Millipore FALP 30,
- _ râtelier de séchage en verre,
- _ des connexions en verre et téflon.

Une fois secs (ce qu'on contrôle par l'apparition d'un anneau blanchâtre en bas du tube, là où sèche la dernière goutte), les tubes sont bouchés au parafilm propre et stockés à l'abri de la lumière, pour ne pas risquer une dégradation de l'enduit par le rayonnement. Pendant le prélèvement, les tubes sont autant que possible protégés par du papier aluminium, pour éviter la formation de givre sur les parois externes des tubes, celui-ci

risquant en fondant ensuite de contaminer la solution d'extraction.

A la fin du prélèvement, les lignes de dénudeurs sont bouchées et emmenées jusqu'à la hotte à flux laminaire où ils sont extraits :

- _ débouchage d'une extrémité,
- _ injection de 5 ml d'eau ultra-pure à la micro-pipette,
- _ rebouchage du tube,
- _ manipulation du dénudeur pour récupérer la totalité de l'enduit,

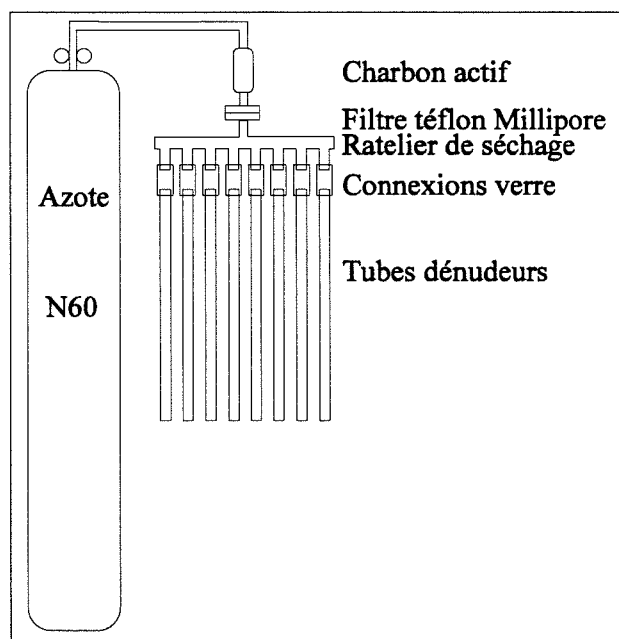


Figure II.9. : Dispositif de séchage des tubes dénudeurs.

- _ transvasement de la solution d'extraction dans un pilulier propre étanche,
- _ stockage au congélateur en attente d'analyse.

Notons que le temps de préparation très long des tubes (environ 1h30 pour 8 tubes) les rend peu adaptés à des prélèvements courts.

4.3 Les chambres à brouillard.

4.3.1 Principe de fonctionnement.

La chambre à brouillard piège les espèces solubles par transfert entre la phase gaz et une phase liquide mise en suspension dans l'écoulement sous forme de brouillard : ceci augmente le rapport surface sur volume de la phase liquide, favorisant ainsi la cinétique de solubilisation et le piégeage de la phase gaz. L'air est pompé à travers un capillaire dans une chambre en verre (Figure II.10). Par effet venturi, l'eau est pompée dans un second capillaire et projetée dans le flux provenant du premier capillaire, formant ainsi un brouillard de fines gouttelettes. Celui-ci est en partie bloqué par une coupelle de verre, située environ 2 cm au dessus du jet. Le vigreux qui surmonte le tout permet de limiter un peu plus les pertes d'eau. La tubulure latérale permet un remplissage et une vidange aisée des chambres.

Les chambres utilisées sont dérivées des chambres mises au point par Talbot et al (1990), dans lesquelles toutes les pièces de plastiques ont été remplacées par du verre. Cette technique a été mise au point pour de nombreuses espèces gazeuses : acides nitrique, acétique, formique (Talbot et al, 1990), chlorhydrique (Léopold, 1995), SO_2 (Klemm et Talbot, 1991).

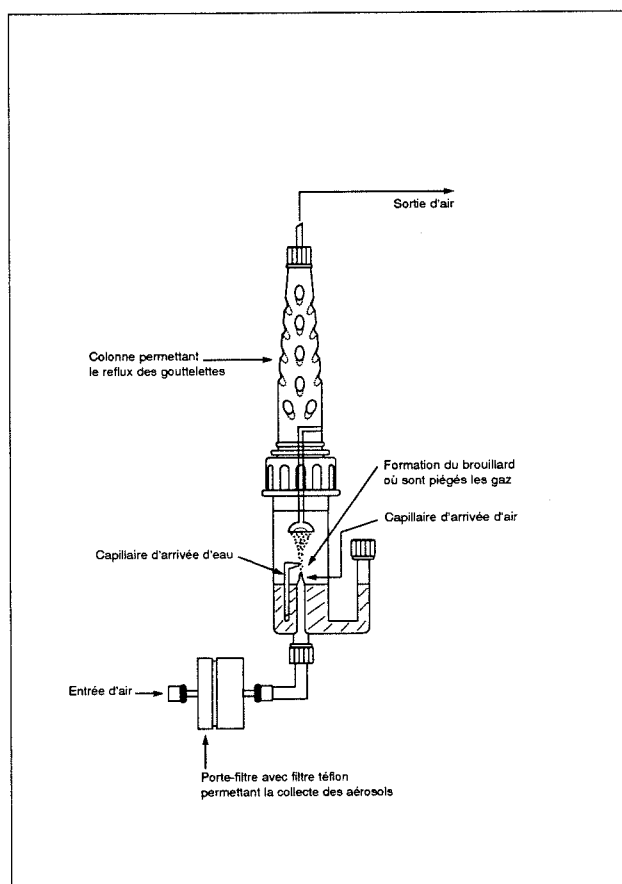


Figure II.10. : Chambres à brouillard utilisées pour la collecte des gaz solubles.

4.3.2 Dispositif utilisé.

Afin de contrôler l'efficacité de nos chambres, nous en utilisons systématiquement deux en série. Elles sont disposées derrière un filtre Millipore destiné à recueillir l'aérosol. Ceci peut être source de biais par décomposition d'aérosol instable (NH_4NO_3). Le débit est maintenu aux environs de

30 l/min. Ceci permet des temps de pompage 3 à 4 fois plus courts qu'avec les tubes dénudeurs. Les chambres ainsi que les pompes sont montées dans une caisse calorifugée afin d'éviter le gel de l'eau dans les chambres. Le liquide de collecte est analysé le plus tôt possible après collecte, ou gelée en attente. Cette procédure a prouvé son efficacité contre la dégradation bactérienne des acides carboxyliques (Léopold, 1995).

4.4 L'aérosol.

L'aérosol est collecté sur 3 lignes : les 2 lignes dénudeurs, et la ligne des chambres à brouillard. Cette triple collecte permet de comparer les résultats entre les lignes et d'évaluer des éventuels artefacts dûs à la volatilisation partielle de l'aérosol.

Nous utilisons des filtres téflon Millipore FALP, diamètre 37mm ; les porte-filtres sont en polycarbonate cristal, non contaminant. Le montage et démontage des porte-filtres se fait sous hotte à flux laminaire ; les filtres sont stockés dans des flacons Schott étanches à l'air, de façon à éviter la contamination post-collecte par l'ammoniac présent dans l'atmosphère des laboratoires d'analyse par réaction acide-base avec la fraction acide de l'aérosol (principalement H_2SO_4) (Hayes et al, 1980; Silvente et Legrand, 1993).

4.5 Performances.

Les limites de détection de telles techniques dépendent essentiellement de la variabilité des blancs terrain que l'on doit soustraire aux résultats de la mesure. Exceptionnellement pour certaines espèces à blanc non détectables, c'est la limite de détection de la chromatographie ionique qui fixe la limite globale. Cette limite de détection dépend également du volume pompé auquel elle est inversement proportionnelle (c'est d'ailleurs tout l'intérêt des méthodes à piège !). Le détail des calculs d'incertitude et des limites de détection se trouve en annexe 2.

Dans les tableaux qui suivent, les blancs moyens correspondent à la concentration mesurée par chromatographie ionique dans l'eau : l'eau des chambres dans laquelle ont été piégés les gaz, l'eau de lessivage de l'enduit absorbant des tubes dénudeurs ou le mélange eau-méthanol d'extraction des filtres téflon. Ce blanc est soustrait à la mesure des échantillons, et le résultat est multiplié par la masse d'eau contenue dans l'extraction du piège et divisée par le volume pompé pour obtenir la concentration atmosphérique en ng/m^3 . La limite de détection correspond à 2 fois la variabilité naturelle des blancs dans l'eau multipliée par une masse moyenne d'échantillon et divisée ici par un volume représentatif des prélèvements effectués. Il est donc normal qu'elle ne soit pas exprimée dans la même unité que les blancs.

4.5.1 Tubes dénudeurs.

La principale source de blancs est l'opération de séchage des tubes.

	blancs moyens (ppb)	limite de détection (ng/m ³)
CH ₃ COOH	24.3 ± 5.2	13
HCOOH	17.4 ± 3.9	10
HNO ₃	2.0 ± 0.6	1.6
HCl	1.6 ± 0.9	2.3
NH ₃	22.3 ± 7.8	20

Tableau II.9. : Blancs des tubes dénudeurs et limite de détection correspondante pour 2m³ pompés (~ 2hrs).

4.5.2 Chambres à brouillard.

	blancs moyens (ppb)	limite de détection (ng/m ³)
CH ₃ COOH	2.2 ± 1.1	16.5
CH ₃ CH ₂ COOH	nd	5.8
HCOOH	1.4 ± 0.8	12.6
HCl	0.2 ± 0.2	2.3
HNO ₂	0.1 ± 0.1	2.1
HNO ₃	0.3 ± 0.4	5.4
SO ₂	2.6 ± 1.0	14.7
NH ₃	1.7 ± 1.9	28.9

Tableau II.10. : Blancs moyens des chambres à brouillard et limite de détection pour 1m³ pompé (~20min).

On constate des limites de détections analogues avec nos 2 systèmes de prélèvement, mais pour des pas de temps très différents, prouvant encore une fois l'avantage des chambres à brouillard. Sur le terrain, les tubes dénudeurs ont été utilisés comme contrôle de la mesure faite par les chambres à brouillard. On effectuait un prélèvement par tubes pour chaque demi-journée, auquel correspondait en général 2 prélèvement par chambres à brouillard. Dans la limite des erreurs expérimentales, tubes dénudeurs et moyennes des chambres à brouillard sont comparables. Le troisième tube dénudeur ne présentait pas d'anomalie, indiquant l'absence de décomposition d'aérosols instables sur les filtres. Il n'en serait pas nécessairement de même en période de forte émission d'ammoniac.

4.5.3 Aérosols.

La principale source de blancs dans le traitement des collectes d'aérosol est la procédure d'extraction ainsi que la qualité du méthanol utilisé.

	blancs moyens (ppb)	limite de détection (ng/m ³)
CH ₃ COO ⁻	1.14 ± 0.13	1.3
HCOO ⁻	1.68 ± 0.24	2.4
Cl ⁻	0.90 ± 0.80	8.0
NO ₃ ⁻	nd	1.4
SO ₄ ²⁻	3.76 ± 0.84	8.4
Na ⁺	17 ± 4.1	41
NH ₄ ⁺	1.1 ± 0.9	9
K ⁺	1.7 ± 0.7	7
Mg ²⁺	2.3 ± 0.8	8
Ca ²⁺	0.5 ± 0.3	3

Tableau II.11. : Blancs moyens des filtres et limite de détection associée pour 1m³ pompé.

5 ANALYSES.

5.1 Conditions générales.

Nous avons utilisé 2 types de chromatographes Dionex pour réaliser l'ensemble de nos mesures. Tous deux sont utilisés depuis plusieurs années au laboratoire, pour les études d'archivage glaciaire aussi bien que pour des études atmosphériques. Les conditions analytiques sont résumées dans le tableau II.12., et des chromatogrammes types sont présentés en figure II.11.

5.2 Filtres.

Silvente et Legrand (1991) décrivent une extraction efficace des filtres téflons utilisés :

- _ dans le flacon Schott de stockage du filtre, mouillage dans 1 ml de méthanol MOS (Bäker) de toute la face du filtre impactée par l'aérosol,
- _ dilution avec 9 ml d'eau ultra-pure,
- _ légère agitation du flacon pour faciliter le lessivage du filtre,
- _ filtration de l'extrait par un filtre Nuclepore 0.4 µm avant injection en IC.

L'étalonnage de la chromatographie ionique est fait dans une solution à 10 % de méthanol, tenant ainsi compte des traces contenues dans le méthanol ([Na⁺] ~7ppb).

	$\text{Na}^+, \text{NH}_4^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$	F^- , acétate, glycolate, propionate, formate, Cl^- , NO_3^- , glutarate, succinate, SO_4^{2-} , oxalate
Chromatographe	DX 100	DX 500
Colonne de séparation	CS12	AS11
Eluent	MSA 0.1 M	NaOH, 0.16 à 16 mM ; MeOH, 3 à 8 %
Débit éluant	1 ml/min	1.5 ml/min
Système d'injection	boucle d'injection 0.5 ml	boucle d'injection 0.7 ml
Colonne de neutralisation	CSRS	AMMS
Régénérant	H_2O	25 mM H_2SO_4

Tableau II.12. : Conditions opératoires en Chromatographie ionique.

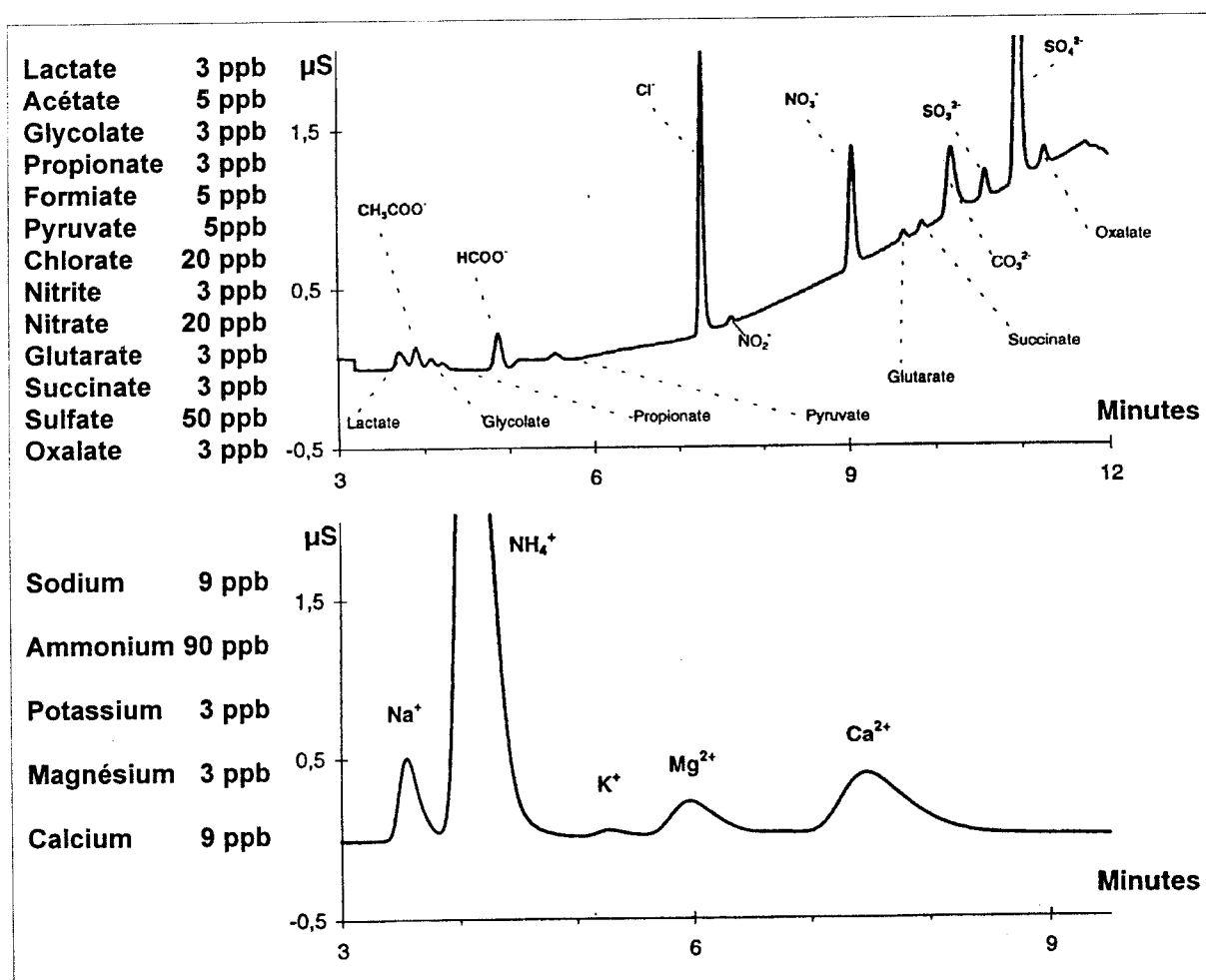


Figure II.11. : Spectres typiques obtenus avec une colonne AS11 sur un chromatographe DX500 (anions) et sur colonne CS12 et DX100 (cations).

5.3 Chambres à brouillard : cas du SO_2 .

Pour effectuer la mesure du SO_2 , il faut d'abord oxyder celui-ci en sulfate, par l'ajout d'un oxydant. Cette réaction se fait en milieu basique pour éviter la formation de HMSA, complexe de SO_2 avec le formaldéhyde, plus difficile à oxyder. Nous avons adopté pour cela le protocole de Klemm et al.(1991), mis au point pour des zones de type rural (concentrations en SO_2 de l'ordre de quelques ppbv, ou quelques $\mu\text{g}/\text{m}^3$) :

- _ ajout de 10 $\mu\text{l}/\text{ml}$ de Na_2CO_3 0.1 M,
- _ ajout de 10 $\mu\text{l}/\text{ml}$ de H_2O_2 0.3%,
- _ attente 12 hrs
- _ analyse des sulfates par chromatographie ionique.

L'étalonnage est alors fait dans la même solution contenant 10 $\mu\text{l}/\text{ml}$ de Na_2CO_3 0.1 M pour prendre en compte la légère perturbation du pic de sulfate par le carbonate.

5.4 Matrice carbonatée (tubes dénudeurs).

La solution d'extraction des tubes dénudeurs contient environ 60 ppm de CO_3^{2-} , provenant de l'enduit (Na_2CO_3). La méthode couramment utilisée pour ce type d'échantillons utilise un éluant HCO_3^- ou $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ et une colonne AS4A. Hélas, cette méthode ne permet pas une séparation efficace des acides carboxyliques faiblement retenus (acétate, propionate, lactate et glycolate : Jaffrezo et al, 1998). De plus, la matrice carbonatée rend impossible l'utilisation telle quelle de la méthode décrite précédemment. Son élimination, au moins partielle, est alors indispensable. Elle est rendue possible par l'utilisation de cartouches échangeuses d'ions (Alltech Maxi-Clean IC/ H^+) : en faisant circuler l'échantillon à faible débit ($\sim 1\text{ml}/\text{min}$) à travers ces cartouches, les ions sodium de la solution sont échangés contre des protons, l'acidifiant suffisamment pour

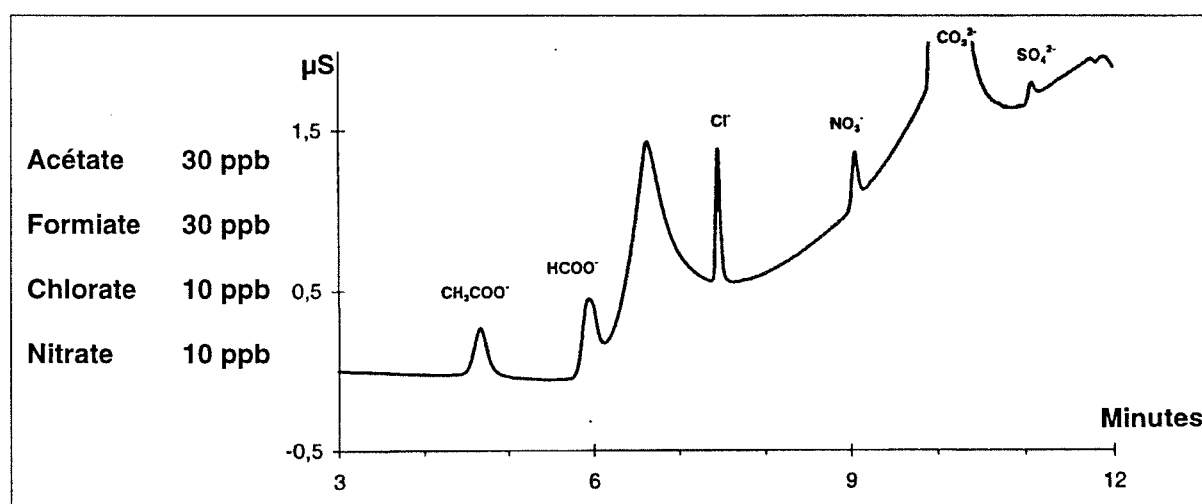


Figure II.12. : Spectre obtenu après élimination de la matrice carbonatée (0.01 mol/l) sur cartouches IC- H^+ . On notera l'énorme pic en début de gradient provenant du carbonate de sodium utilisé pour la préparation de l'enduit des tubes dénudeurs.

déplacer l'équilibre carbonates-gaz carbonique dans le sens d'un dégazage partiel de l'échantillon. On obtient alors par chromatographie ionique un spectre exploitable (Figure II.12.). Les étalons sont préparés dans la matrice carbonatée (60 ppm) et subissent le même traitement que les échantillons. Il en résulte une diminution de la sensibilité de la mesure (~10 %), sans doute due à une saturation partielle des sites actifs de la résine par les anions carbonates.

6 CONCLUSION.

Nous sommes donc dotés d'un dispositif de collectes permettant l'étude des différentes phases du nuage, ceci à des pas de temps suffisamment courts pour être utilisables dans une étude des mécanismes d'incorporation. Dans ce dispositif (Figure II.13.), les tubes dénudeurs ne sont utilisés que comme contrôle de la mesure par chambre à brouillard, dans les cas où celle-ci serait biaisée par une décomposition partielle de l'aérosol sur les filtres.

La caractérisation chimique du nuage est donc assurée, et il ne reste qu'à la compléter par sa caractérisation physique (granulométrie) que nous présentons, ainsi que le site d'observation choisi, dans le chapitre suivant.

	phase échantillonnée	pas de temps
impacteur	eau surfondue 9-200 μm	1/2 hr max.
filtres	aérosol <0.75 μm	1/2 hr min.
chambres à brouillard	gaz solubles	1/2 hr min.
tubes dénudeurs	HCOOH, CH ₃ COOH HCl, HNO ₃ , NH ₃	2 hr min.
	Neige	

Tableau II.13. : Résumé des différentes collectes effectuées.

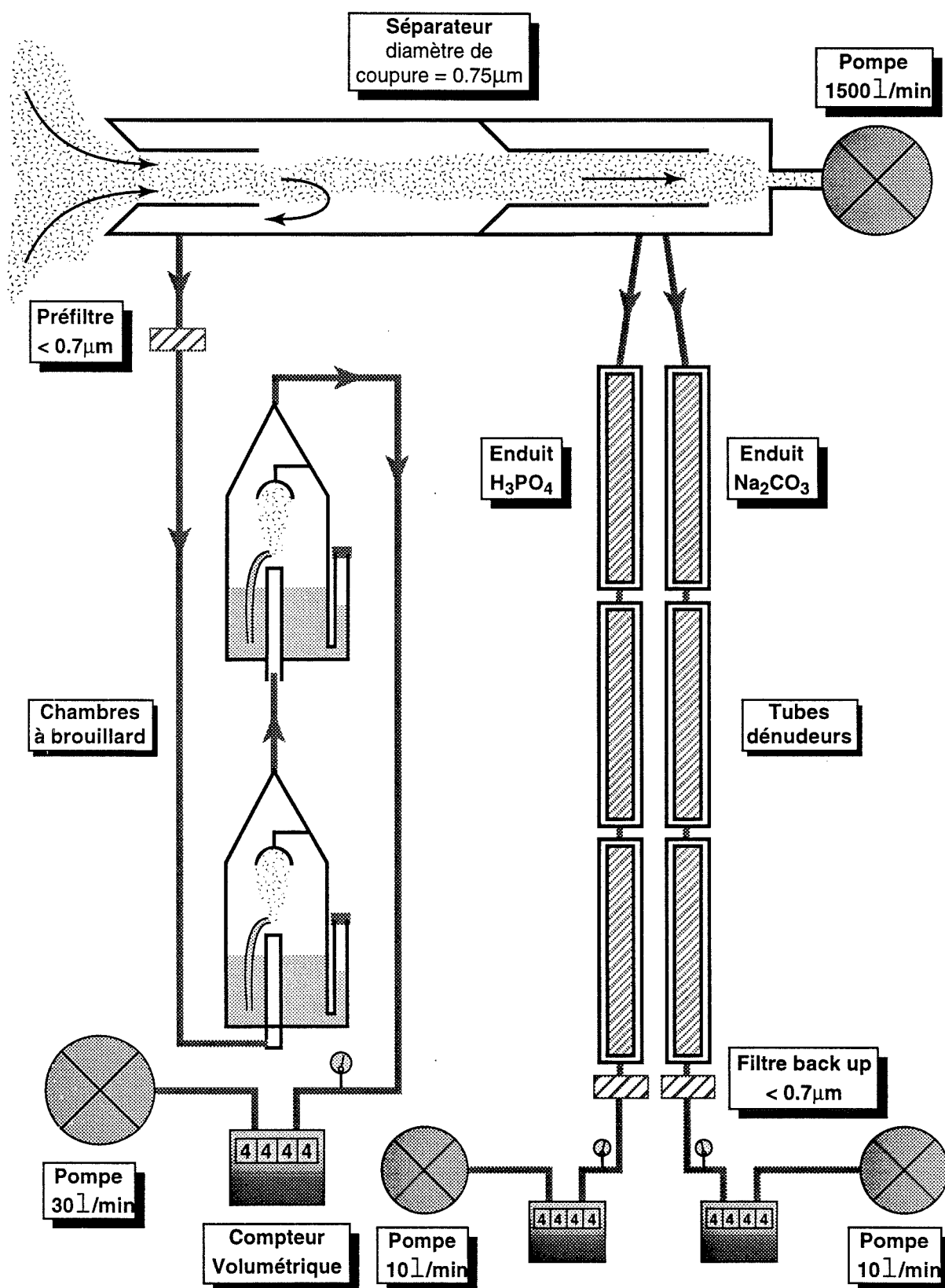


Figure II.13. : Schéma récapitulatif de l'appareillage de prélèvement des gaz et aérosols interstitiels.

Chapitre III

PRÉSENTATION DU SITE D'OBSERVATION

1 MESURES PHYSIQUES.

1.1 Introduction.

On a vu au chapitre 1 que l'importance relative de la croissance par diffusion de vapeur et par accréation de gouttelettes surfondues dans la croissance du cristal de glace dépend essentiellement des caractéristiques physiques du nuage, à savoir la répartition en taille et en nombre des cristaux de glace et des gouttelettes d'eau. L'importance relative des différents mécanismes d'incorporation des gaz est reliée aux mécanismes de croissance des cristaux. Disposer d'une caractérisation physique poussée du nuage est donc indispensable à notre étude.

C'est dans le cadre d'une coopération avec le Laboratoire de Météorologie Physique de Clermont-Ferrand que nous avons pu profiter de l'installation au sommet du Puy de Dôme d'instruments permettant une telle caractérisation.

1.2 Présentation des instruments.

Installée au sommet du Puy de Dôme pour permettre la validation de sondes physiques embarquées à bord d'avions de mesure, la soufflerie du LaMP est utilisée depuis peu pour des études atmosphériques. La veine de mesure peut abriter un certain nombre d'appareils de mesure. Pendant les périodes d'activité, nous avons utilisé 3 types de sondes.

OAP 2D-C : Optical Array Probe 2 Dimensions.

Cette sonde, conçue par Knollenberg (1970) est un compteur de particules dont le principe de mesure est basé sur l'ombroscopie. Quand une particule traverse le faisceau de lumière collimatée du détecteur, elle produit une ombre sur un quadrillage de photodétecteurs. L'image ainsi produite est stockée, et c'est l'analyse de ces images (Figure III.1.) qui fournit la concentration des particules en fonction de leur diamètre, et les données intégrées sur le spectres que sont la concentration totale en cristaux, le contenu en glace, le diamètre volumique moyen

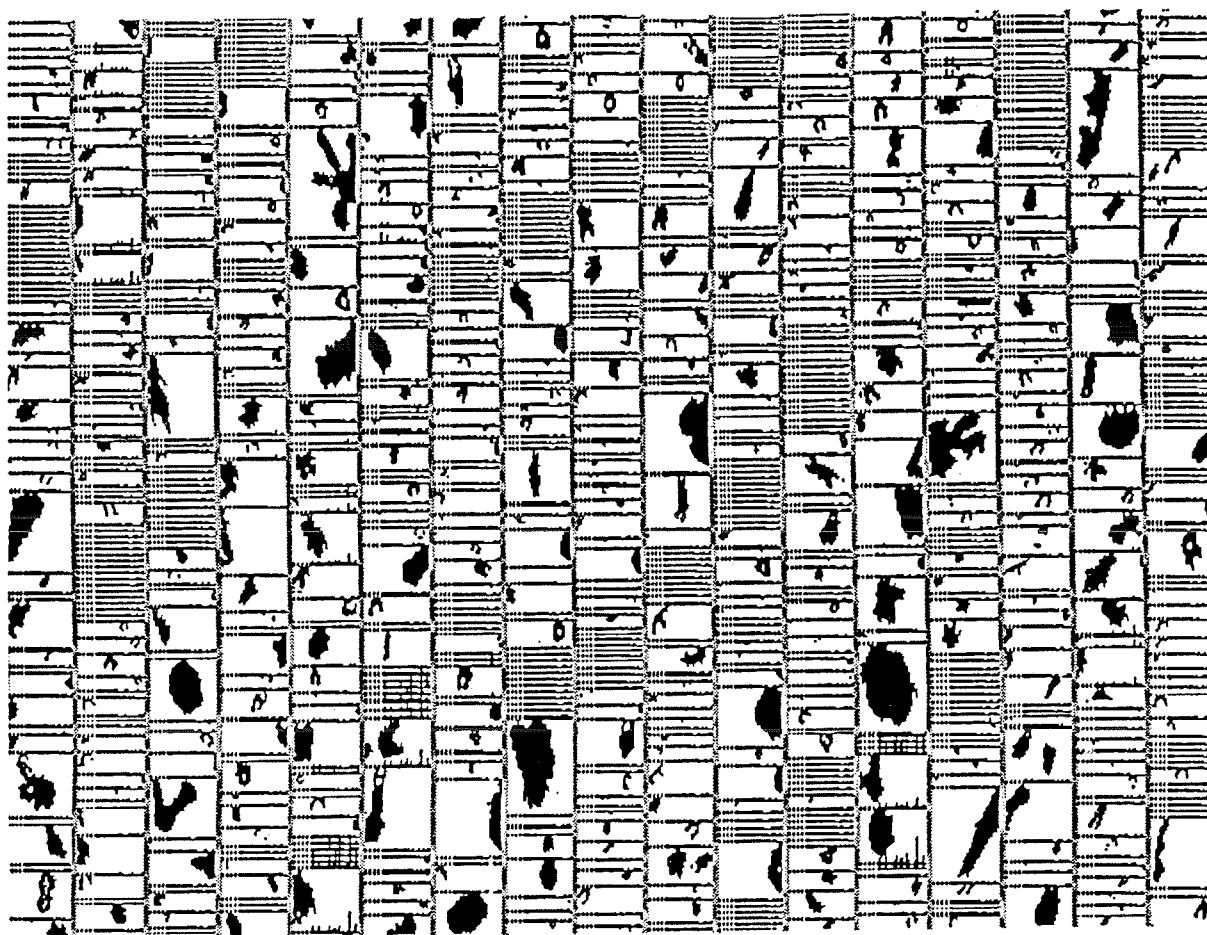


Figure III.1 : Exemple de données brutes d'images de cristaux enregistrées par l'OAP 2D-C, dont on déduit par traitement d'image le contenu en glace du nuage.

et le diamètre moyen. Son intervalle de mesure standard est 50 à 800 μm , avec une résolution de 25 μm . L'optimisation de l'algorithme de traitement des images (Renault, 1998) permet d'ajouter à cet intervalle 4 classes de mesures supplémentaires entre 700 et 2000 μm indispensables pour des mesures représentatives dans un stratus du type de ceux étudiés au Puy de Dôme.

FSSP 100 : Forward Scattering Spectrometer Probe.

Egalement mis au point par Knollenberg, cette sonde est également un compteur de particule (Dye et Baumgardner, 1984). Quand une particule traverse un faisceau de lumière cohérente monochromatique, elle diffuse cette lumière. Pour une particule sphérique et un éclairage connu, l'intensité lumineuse diffusée dans une direction donnée dépend essentiellement de sa taille. On déduit le diamètre de la mesure de la lumière diffusée par des courbes de calibration obtenues par résolution numérique de la diffusion selon Mie. La sonde utilisée mesure 15 classes de 2 à 32 μm ou de 2 à 47 μm . Les résultats de cette sonde sont faussés par la présence de particules de glace, celles-ci ne diffusant pas comme des gouttes.

PVM 100 : Particulate Volume Monitor.

Mis au point par Gerber (1991), le PVM mesure l'intensité de lumière déviée par une population de gouttes (au contraire des compteurs de particule qui mesure la diffusion par une goutte). Une méthode d'inversion fournit à partir de cette mesure le contenu en eau liquide et le rayon moyen de la population de gouttes. Cette méthode suppose que dans le volume traversé par le faisceau laser, toutes les particules sont sphériques. Le PVM est sensible aux gouttelettes de 2 à 32 μm . La version aéroportée du PVM n'était pas disponible au moment de nos mesures. Cet instrument n'était donc pas installé dans la soufflerie, mais à l'extérieur, en version non embarquée.

	PVM	OAP 2D-C	FSSP
gamme de mesure	2-32 μm	50-2000 μm	2-47 μm
données fournies	Contenu en eau ; rayon effectif	Contenu en glace ; répartition spectrale	Contenu en eau ; répartition spectrale

Tableau III.1. : Résumé des mesures de caractérisation physique du nuage disponibles dans ou hors de la soufflerie.

A partir de ces données brutes, échantillonnées toutes les minutes (voir par exemple la journée du 4 décembre sur la figure III.2.), on extrait des valeurs moyennes de ces paramètres pour les intervalles de temps correspondant à nos prélèvements.

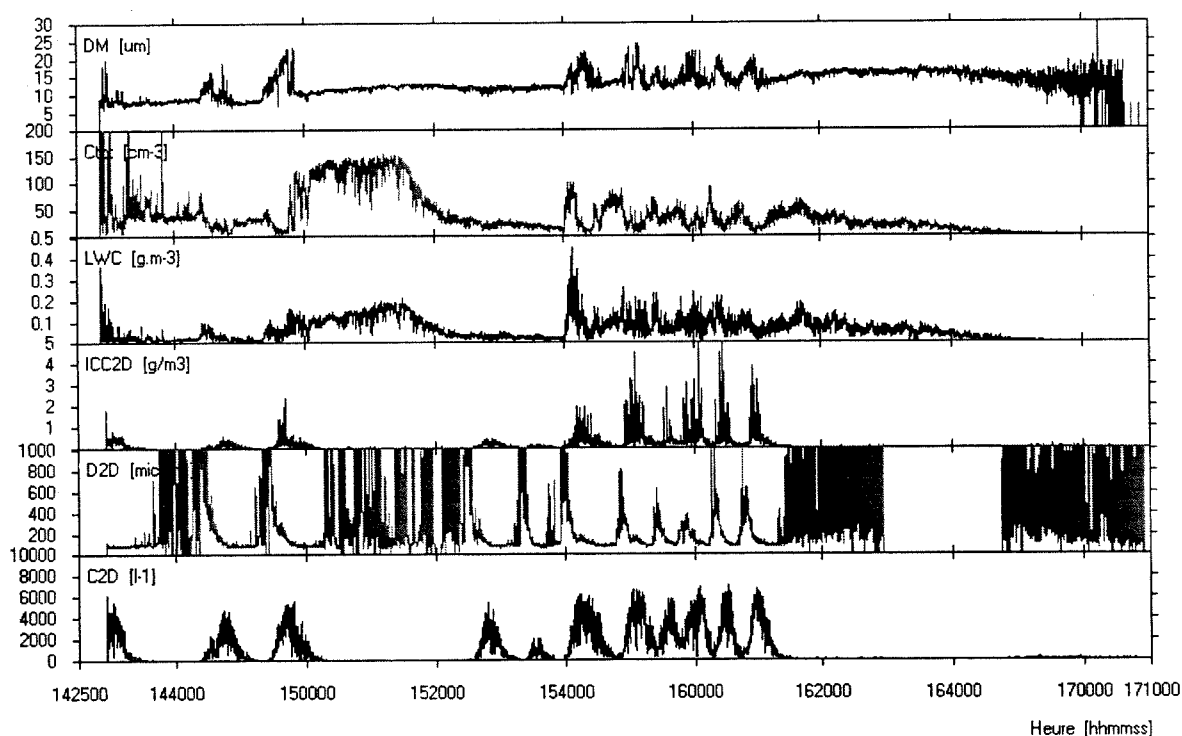


Figure III.2. : Exemple de données de microphysique obtenues pour la journée du 4 décembre. Ces profils sont ensuite moyennés sur la durée des prélèvements chimiques.

2 CONDITIONS MÉTÉO TYPIQUES.

Les nuages échantillonnés correspondaient à des situations météo assez typiques. La figure III.5 rappelle ces conditions pour le 3 décembre. Un front froid vient de passer sur l'ouest de l'Europe et se décale avec la perturbation vers l'Italie. Le suivi de température et de pression montre bien la chute brutale de celles-ci au passage du front (Figure III.3.). Cette situation correspond à un flux général de nord, nord-est et s'accompagne d'une descente d'air froid et généralement d'une couche de nuages stratiformes. L'humidité relative (Figure III.3) montre qu'on reste dans le nuage du 1 au 5 décembre. Le sondage vertical nous donne une idée de l'épaisseur du système nuageux (figure III.4) :

l'existence d'une tranche très humide du sol à 700 mbar (environ 3000m) avec une très nette inversion de température au dessus, signale l'existence de cette couche de stratus limitée dans son extension verticale malgré l'instabilité de la partie basse du profil. Le sommet du Puy de Dôme est dans ces conditions dans une épaisse masse de nuage givrant, la base du nuage se situant 200 à 300 mètres sous le sommet.

La situation du 12 décembre était analogue, à ceci près que le front étant quasiment occlus, le refroidissement de la masse d'air est moindre (la température est seulement de -2 à -5 °C).

3 INSTALLATION GÉNÉRALE.

Situé juste sous le sommet, en face sud, le chalet de l'observatoire contient la soufflerie dans laquelle sont installés les instruments de mesure physique. Le laboratoire de chimie, installé à l'étage contient notre système de production d'eau ultrapure, ainsi qu'une hotte à flux laminaire et le poste de chromatographie ionique.

Les instruments de prélèvement sont installés sur le terre-plein entre le chalet et les ruines du temple à Mercure (figure III.6.). Cette installation à l'extérieur et sans protection rend nos instruments de prélèvement particulièrement vulnérables aux vents parfois extrêmement violents qui accompagnent l'arrivée d'un nouveau front froid. Même en période de vent calme, ceci a toujours été une préoccupation au moment de prélever les échantillons dans les différents pièges.

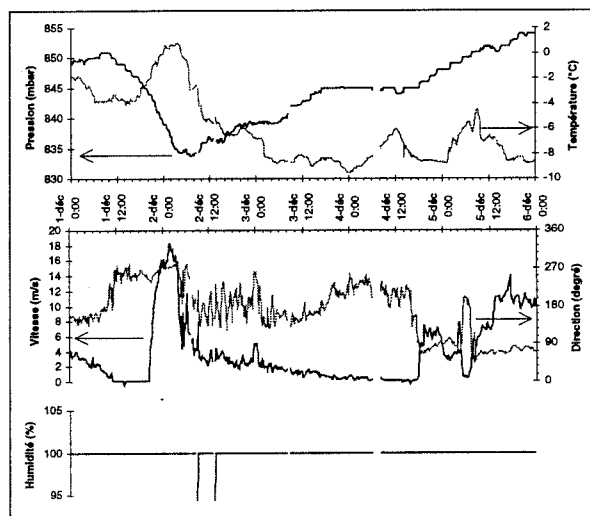


Figure III.3. : Relevé de température, pression, vent et humidité relative au sommet du Puy de Dôme du 1 au 5 décembre. On voit bien la chute de température et le coup de vent associés au passage du front froid le 2 décembre au matin.

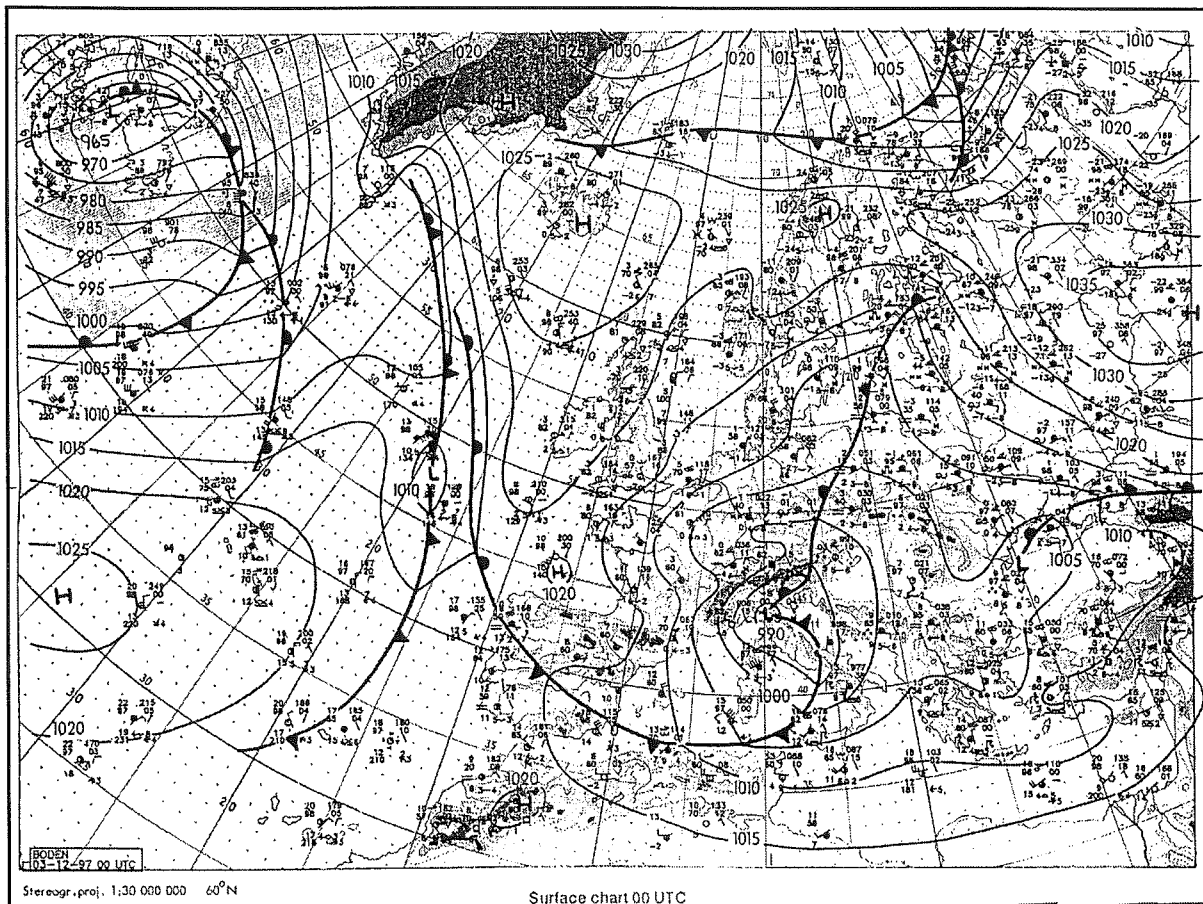


Figure III.5. : Situation météorologique générale le 3 décembre.

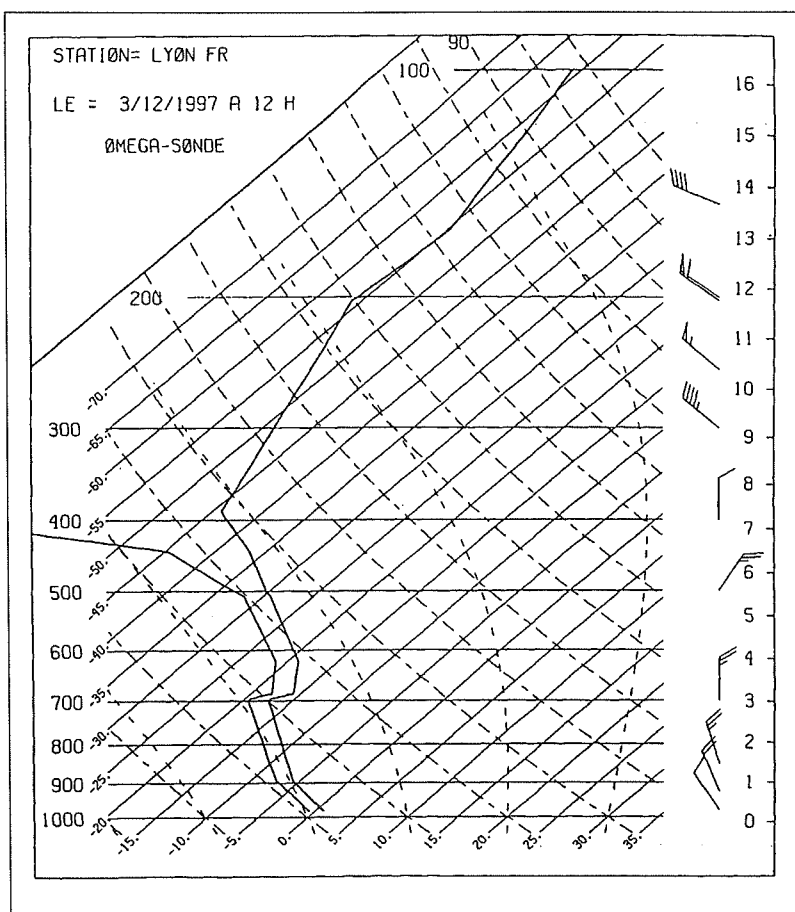


Figure III.4. : Sondage vertical du 3 décembre à midi à Lyon. L'échelle à droite donne l'altitude en km; à gauche la pression en mbar. En oblique, on lit la température en °C.

Les 2 courbes tracées sont à droite la température et à gauche le point de rosée (température qu'il faudrait pour condenser la vapeur présente).

On constate la présence d'une couche humide de 0 à 3000m (les 2 courbes sont resserrées), instable au dessous de 1000m (parallèle aux courbes de détente adiabatiques en pointillé).

On remarque la couche d'inversion à 3000m, dans laquelle la température croît avec l'altitude. Cette couche limite l'extension verticale possible des nuages.

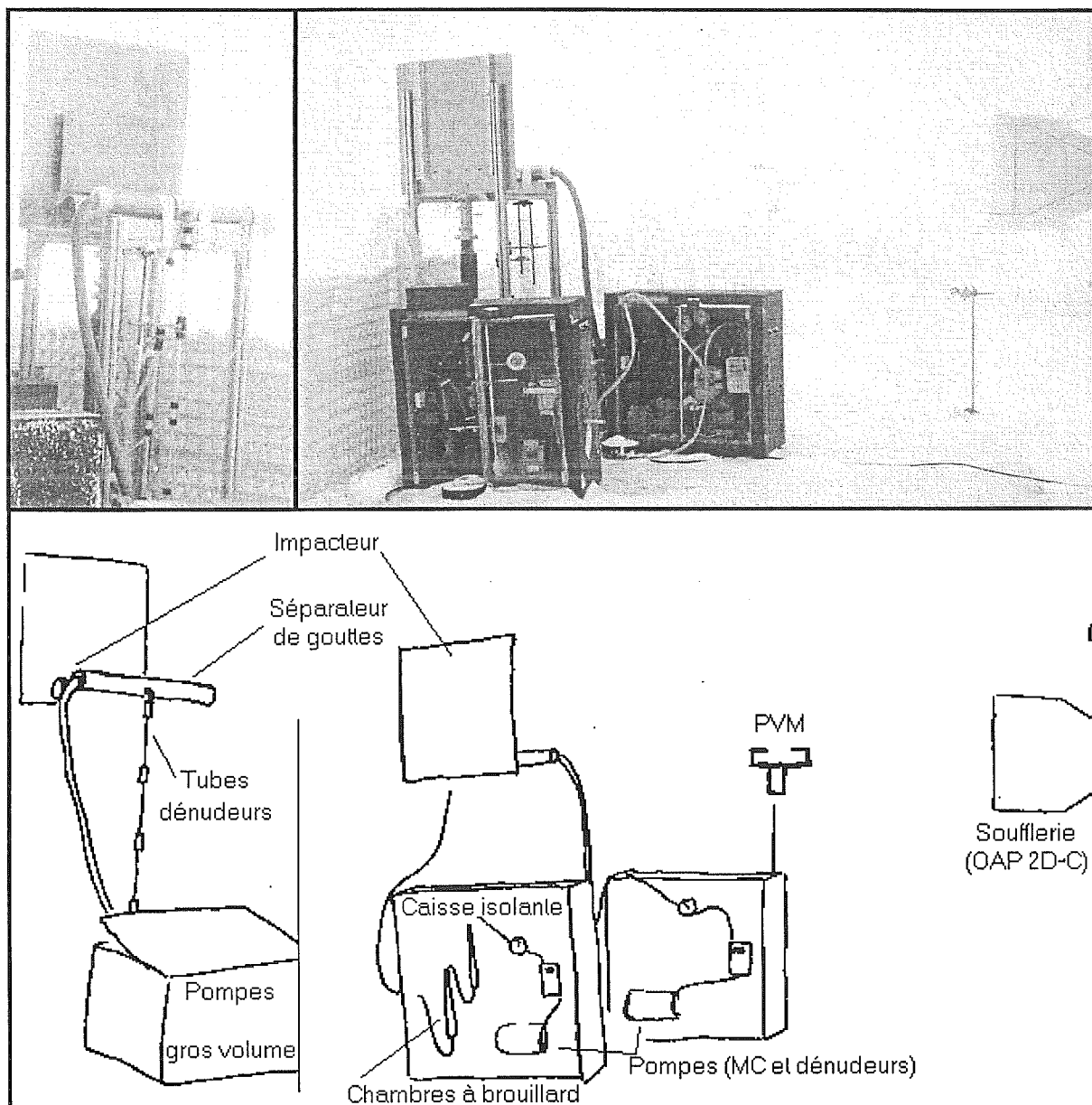


Figure III.6. : Vue d'ensemble des appareils de prélèvement ; l'observatoire est à droite.

4 SYNOPSIS DES RÉSULTATS.

Les données collectées permettent de tracer un premier portrait du nuage mixte à travers la répartition de quelques espèces entre les différentes phases. C'est ensuite ce portrait que nous tenteront d'analyser plus en détail à travers l'étude de chacun des mécanismes exposés au chapitre 1.

Afin de pouvoir comparer la contribution de chaque phase à la composition totale du nuage, nous avons exprimé toutes les concentrations en ng/m^3 d'air aux conditions STP (0°C , 1 atm). Pour les phases aqueuse et glacée, cela signifie une multiplication des concentrations mesurées dans l'eau respectivement par le contenu en eau liquide (LWC) et par le contenu en glace (ICC). La

précision dépend donc de la précision des données de microphysique du nuage. Les contenus en eau utilisés ici proviennent du PVM, et ont une précision de l'ordre de 30% (Wobrock, communication personnelle). La teneur en glace est dérivée des mesures du OPA 2D-C et dépendent de relation entre le diamètre, la forme et la masse de chaque cristal. Leur précision est à ce titre difficile à quantifier (Larsen et al., 1998)

La figure III.7. donne les concentrations en ng/m^3 des différents gaz auxquels nous nous sommes intéressés. Le dioxyde de soufre et les sulfate étant très étroitement liés par la chimie aqueuse et une éventuelle oxydation pendant le gel de l'eau dans l'impacteur (Iribarne et Barrie, 1995), nous avons ajouter les 2 composantes dans le schéma, sans faire de distinction.

Les acides organiques sont essentiellement présents en phase gazeuse. Cela reflète leur faible solubilité dans l'eau. Pour les composés les plus solubles (acides nitrique et chlorhydrique, ammoniac), la phase gazeuse est évidemment minoritaire. On remarque cependant que dans tous les cas, une fraction non négligeable de ces gaz n'est pas incorporée dans les phases condensées, malgré leur solubilité extrêmement grande. La présence de glace ne semble pas modifier outre mesure ce premier aspect de la répartition entre les phases.

La neige, quand elle est présente contient jusqu'à la moitié de la masse contenue dans les phases condensées. La partition des espèces entre l'eau et la glace ne semble pas refléter la répartition de masse d'eau entre l'eau liquide et la neige. Ainsi, les 2 prélèvements du 3 décembre et le premier prélèvement du 4 décembre ont ils des répartitions analogues de l'acide nitrique entre glace et eau liquide, alors que le 4 décembre, la répartition de l'eau entre liquide et solide est très différente de celle du 3 décembre. La seule donnée du contenu en glace et du contenu en eau du nuage ne suffit donc probablement pas pour décrire la partition observés des espèces chimiques. L'aérosol s'avère ne pas être toujours négligeable, puisqu'il contient jusqu'à 20% de la masse en chlore, en ammonium ou en soufre du nuage.

5 CONCLUSION.

L'examen rapide de ces premiers résultats nous montre que la répartition des espèces entre les différentes phases est hautement variable, même si quelques grandes lignes peuvent aisément en être tracées. Ils nous montrent également que cette répartition ne dépend pas uniquement des contenu en eau et en glace du nuage, nous incitant à mieux en examiner la physique afin de comprendre cette répartition. C'est à cela que nous nous attacheront dans les chapitre 4 à 6, en étudiant d'abord le comportement des espèces volatiles lors de la rupture de surfusion (chapitre 4), puis le problème général de la solubilisation des gaz dans les gouttelettes (chapitre 5), et enfin en tentant d'intégrer l'ensemble de ces informations dans une évaluation de l'origine des impuretés dans la neige.

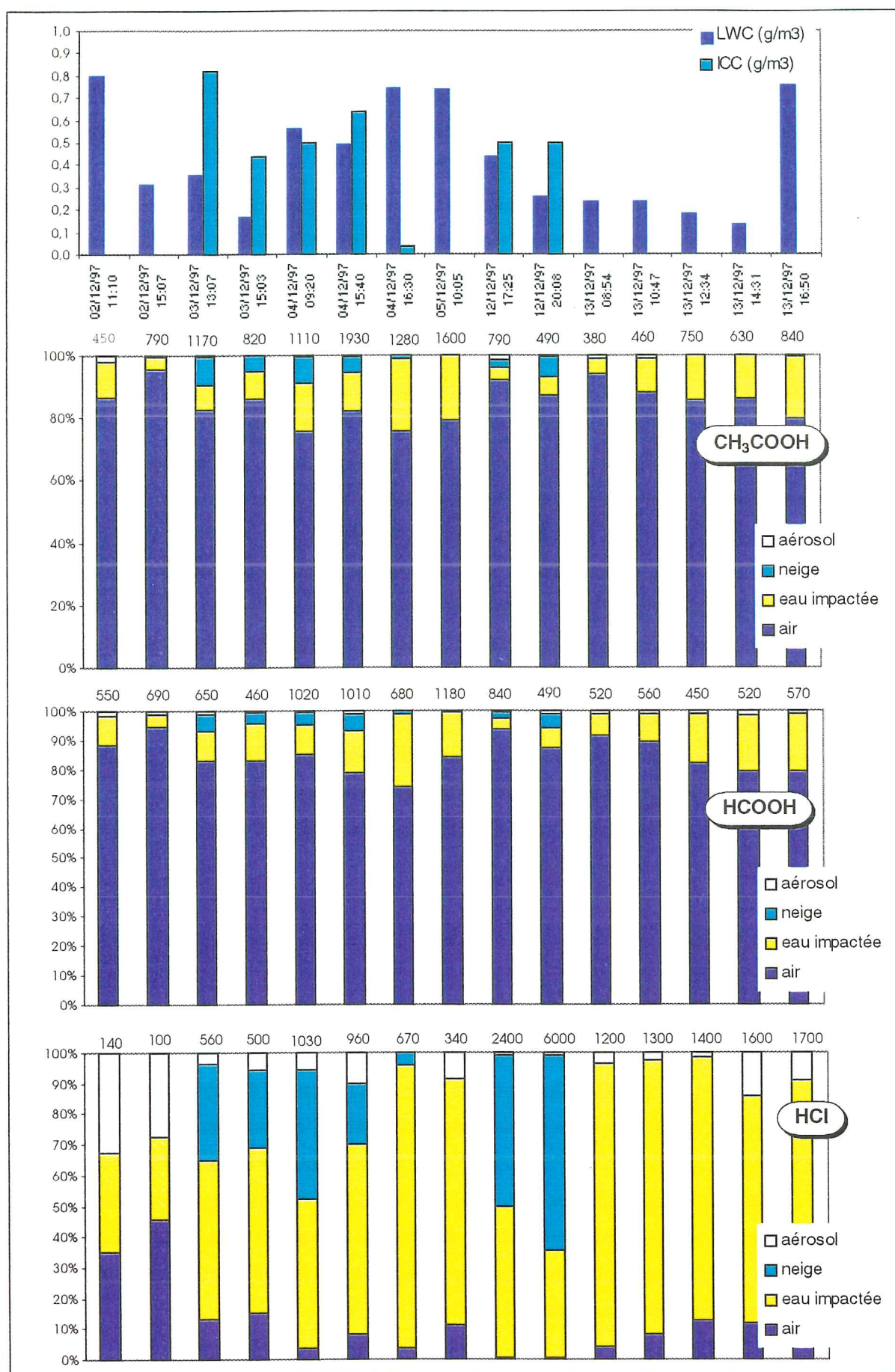
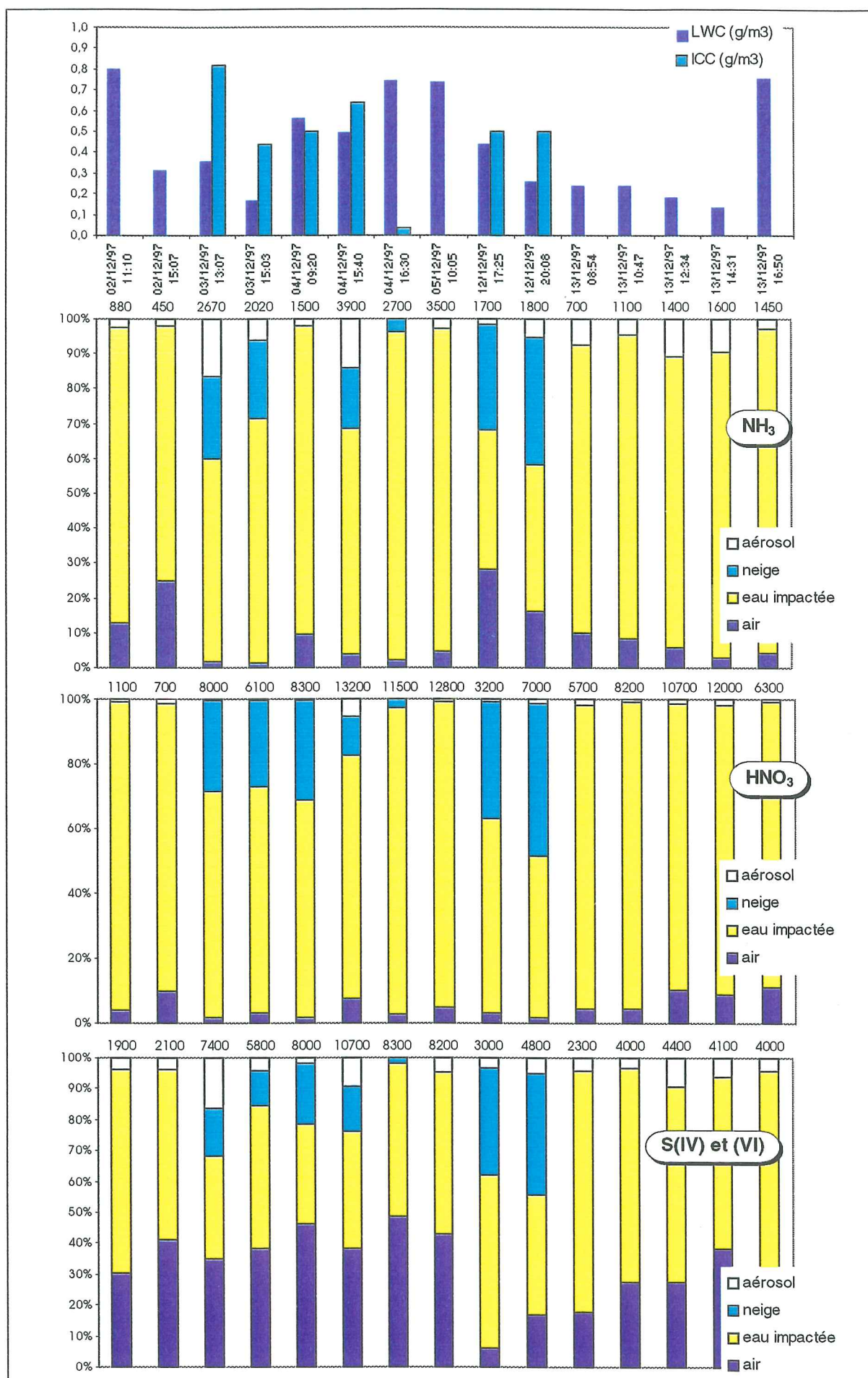


Figure III.7. : Répartition des espèces étudiées entre les différentes phases, en fraction de la masse totale mesurée dans le nuage. Celle-ci est indiquée (ng/m³) en haut de chaque colonne.



Chapitre IV

L'IMPACTEUR À BROUILLARD : RÉTENTION DES GAZ LORS DU GIVRAGE

1 POSITION DU PROBLÈME.

On a vu au chapitre 1 que du fait de la plus faible solubilité des gaz dans la glace que dans l'eau, le givrage peut être accompagné d'une volatilisation partielle des gaz dissous dans l'eau. Cette volatilisation peut avoir lieu pendant ou après la rupture de surfusion.

Pendant la rupture de surfusion, la rétention des espèces volatiles dans la glace va dépendre de 3 phénomènes concurrents : l'avancée du front de solidification, la diffusion du composé en phase liquide, la cinétique du transfert de masse à l'interface liquide-gaz. Si l'avancée du front de solidification est plus rapide que le transfert de masse, les solutés n'ont pas le temps de s'échapper de la goutte et la rétention sera totale, sinon, elle dépendra de la thermodynamique du fractionnement entre l'eau et la glace (Lehmann et al., sous presse).

Après la rupture de surfusion, si la glace est sur-saturée vis-à-vis de l'atmosphère, l'excès de soluté ne pourra se volatiliser qu'après diffusion dans le solide. Celle-ci est en général lente et Snider et Huang (1998) suggèrent qu'alors c'est le temps au bout duquel une nouvelle couche de givre recouvrira le substrat de glace (temps de recouvrement) qui contrôle la rétention des gaz par ce substrat.

Nous avons cherché à mettre en évidence ce phénomène sur notre système de collecte par impaction des gouttelettes surfondues.

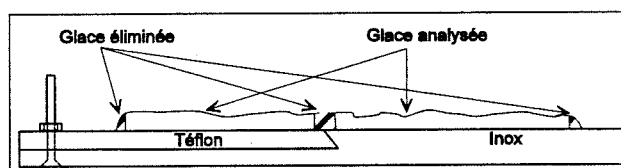
2 TEST DE L'INFLUENCE DU SUPPORT D'IMPACTION.

La solidification de l'eau s'accompagne d'un dégagement de chaleur latente qui tend à réchauffer le substrat. Cette chaleur latente peut être évacuée par convection à la frontière entre l'échantillon et l'écoulement d'air, ou par conduction à travers le substrat et le support. C'est l'évacuation de la chaleur qui régie l'avancée du front de glace, et on doit envisager que le matériau utilisé comme support puisse par ces caractéristiques thermiques influencer la cinétique du givrage et par là la chimie du fractionnement.

2.1 Description du montage.

Pour tester l'influence du matériau, nous avons réalisé un support d'impaction mixte, moitié en inox et moitié en téflon (Tableau IV.1. pour les caractéristiques thermiques).

Ce support était utilisé à la place de celui en inox utilisé normalement. A la fin du



prélèvement, l'échantillon de glace obtenu était découpé à l'aide d'un scalpel en deux portions (Figure IV.1.) : l'une correspondant aux gouttelettes impactées sur l'inox, l'autre à celles impactées sur le téflon.

Figure IV.1. : Tige d'impacteur utilisée pour l'étude de l'influence du matériau sur la rétention des solutés.

	Inox	Téflon	Glace
Conductivité thermique (W/mK)	14	2.2	2 à 3

Tableau IV.1. : Caractéristiques thermiques des matériaux employés.

2.2 Résultats (Fig IV.2)

L'analyse chimique des 2 fractions montre un bon accord général (les points de mesures sont proches de la droite de pente 1 représentée sur la figure IV.2.).

On peut distinguer 3 types d'écarts à cette droite idéale :

Pour les cations mineurs (sodium, potassium, magnésium et calcium) les écarts peuvent aller jusqu'à 200 ppb, représentant la moitié de la concentration mesurée. Une contamination post-collecte, lors du transport de l'échantillon vers le laboratoire chaud du chalet ne peut être exclue pour ces cations. En effet, sachant qu'un aérosol sphérique de rayon 10 μm et de densité 2 (cas typique pour un aérosol terrigène) représente 8ng de matière, pour 0.2 g d'échantillon collecté (cas des échantillons "maigres", qui sont ceux présentant des écarts importants), 200 ppb correspondent à 5 particules. Compte tenu des conditions générales de propreté du chalet ces écarts correspondent vraisemblablement à une contamination.

Pour l'acide acétique, on a des différences significatives (~ 50 %) en faveur du demi-support en téflon pour les prélèvements de plus basse concentration. Ils sont à considérer avec précaution : ils correspondent aux premières utilisations de la demi-tige en téflon, et des tests en laboratoire ont montré que le téflon était susceptible de contaminer en acide acétique, même après un nettoyage scrupuleux (diffusion ou désorption lente à partir de la matrice).

Enfin, on constate des écarts de l'ordre de 10% en nitrate, sulfate et chlore (points fléchés sur la figure). Ces écarts apparaissent pour les prélèvements d'épaisseur la plus faible (~ 1 mm) et pour lesquels on attend le plus d'influence du support sur le transfert de chaleur. Seulement, l'inox étant plus conducteur que le téflon, la rétention des solutés devrait y être meilleure que sur le

téflon. C'est ici l'inverse qui est observé.

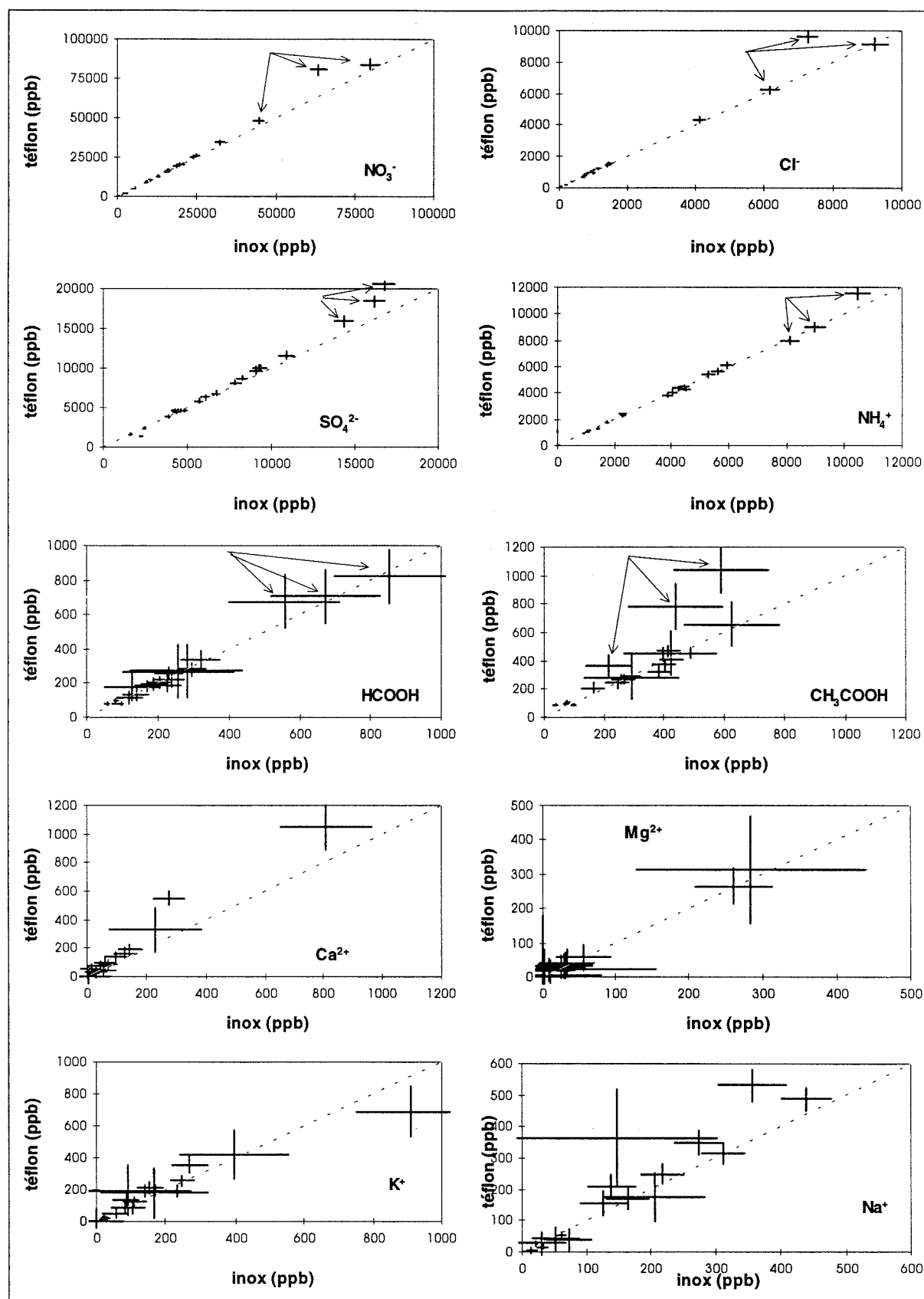


Figure IV.2. : Evaluation de l'influence du support d'impaction par comparaison des concentrations sur les 2 moitiés de la gaine inox-téflon.

2.3 Conclusion.

Notre dispositif ne met en évidence aucun écart systématique entre les 2 types de support. Pour des collectes où l'épaisseur d'échantillon de glace (givrage) collectée était grande, la glace étant moins bon conducteur que les supports utilisés, c'est la conduction de la chaleur à travers la glace qui gère l'évacuation de la chaleur latente de fusion par le substrat de glace et le support de givrage. Il n'est alors pas surprenant d'observer un bon accord pour ces échantillons.

Pour les quelques prélèvements ayant une épaisseur assez faible, le volume d'échantillon très faible (de l'ordre de 500 μ l) diminue la fiabilité de la mesure et ne permet pas de conclure.

3 TEST INDIRECT VIA L'IMPACT SUR LA PHASE GAZEUSE.

3.1 Principe et montage.

Le test précédent ne nous permet pas d'évaluer une éventuelle mauvaise rétention lors de la rupture de surfusion accompagnant l'impaction, mais seulement de comparer deux types de support. L'évaluation réelle de la rétention nécessite la comparaison des deux concentrations de la phase gazeuse (ou de la phase aqueuse), respectivement perturbée et non perturbée par la rupture de surfusion.

Les acides forts (HNO_3 et HCl) sont essentiellement présents en phase aqueuse (Figure III.7.). De plus, la seule tentative de mesure de leur coefficient de rétention suggère une rétention totale (Iribarne et Pyshnov, 1990). La phase gazeuse sera très sensible à un éventuel relargage. En effet, pour un composé dont 90% de la masse se trouve dans les gouttelettes, la réémission vers l'air de 10% de cette masse correspond alors à un doublement de la concentration dans l'air. Nous avons donc choisi de comparer 2 mesures de la phase gazeuse effectuées dans 2 lignes parallèles. A l'opposé des acides forts, les acides carboxyliques sont surtout présents en phase gazeuse. Il va donc de soi que le raisonnement précédent ne s'applique pas aussi bien et que le test effectué ne sera capable de mettre en évidence un dégazage que si celui-ci est massif (~50% au moins). Par référence aux travaux effectués sur d'autres acides faibles (SO_2 , H_2O_2) relativement peu solubles dans l'eau, une

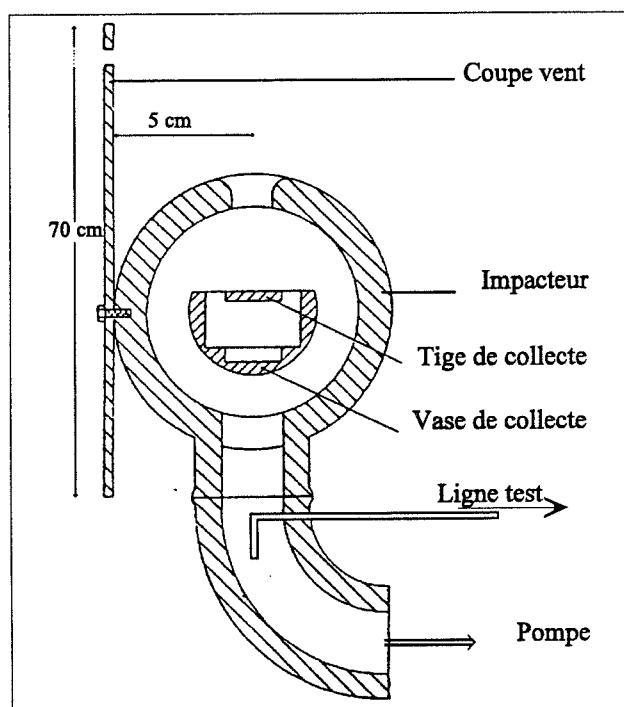


Figure IV.3. : Vue du branchement de la ligne test en aval de l'impacteur.

réémission des acides carboxyliques reste envisageable..

Les 2 lignes mises en parallèle sont constituées de 2 chambres à nébuliser en série. La ligne test, soumise à l'influence du givrage est montée en aval de l'impacteur à brouillard (Figure IV.3) et pompe à contre-courant à travers un picot placé au centre de l'écoulement de façon à minimiser les éventuels artefacts dus à l'aérosol ou aux gouttelettes résiduelles non impactées. La ligne de référence est précédée du séparateur de gouttelettes qui garantit de l'absence d'artefacts dus au givrage. Si la rupture de surfusion provoque une réémission de gaz vers l'air interstitiel et que nos 2 lignes de mesures fonctionnent de la même manière, on doit observer pour les espèces concernées une concentration plus importante dans la ligne test que dans la ligne de référence. Dans la suite de ce chapitre, on donnera l'indice "référence" aux grandeurs mesurées dans la ligne de référence et l'indice "test" aux grandeurs mesurées dans la ligne test.

3.2 Pertes dans la ligne ?

On constate d'abord (Figure IV.4) que certaines espèces (HNO_3 et HCl) peuvent présenter des concentrations significativement inférieures dans la ligne test, ceci étant même systématique pour

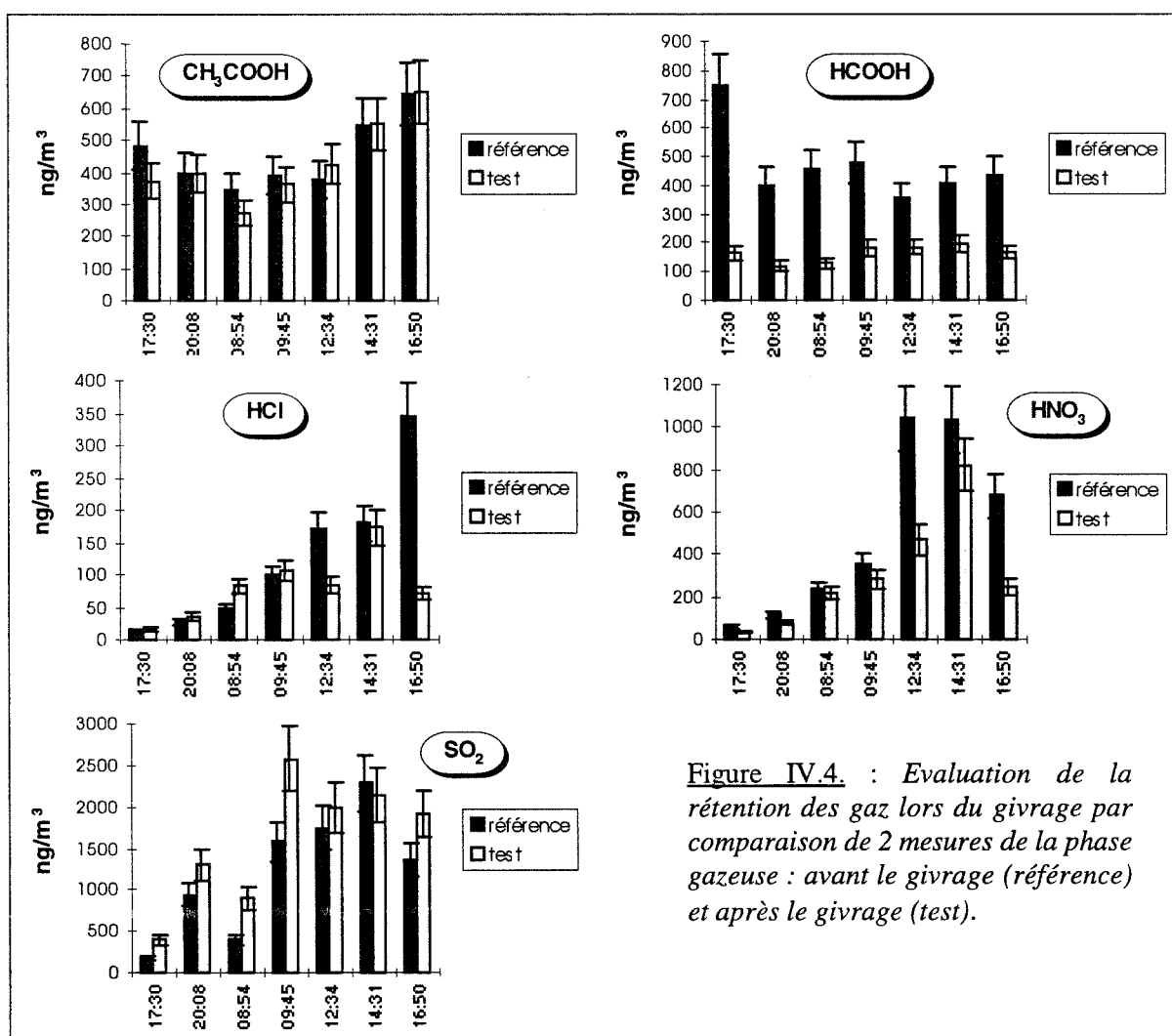


Figure IV.4. : Evaluation de la rétention des gaz lors du givrage par comparaison de 2 mesures de la phase gazeuse : avant le givrage (référence) et après le givrage (test).

l'acide formique.

Si les pertes constatées sont dues à un phénomène physique, on doit pouvoir retrouver notre manque d'espèce quelque part.

La première hypothèse à vérifier est la possibilité d'absorption des gaz par la glace formée dans l'impacteur. Si une telle absorption a lieu et est le seul phénomène responsable, la glace formée dans l'impacteur doit avoir une concentration C au moins égale à

$$C_{(ng/g)} = \frac{(C_{référence}^{air} (ng/m^3) - C_{test}^{air} (ng/m^3)) V_{pompé \text{ dans l'impacteur } (m^3)}}{m_{glace \text{ collectée } (g)}}$$

Pour l'acide formique, ce mécanisme donne des concentrations dans la glace collectée 5 à 60 fois supérieures aux concentrations mesurées. Nous pouvons donc exclure ce mécanisme comme cause des écarts observés. C'est satisfaisant, la glace formée par givrage contenant déjà un excès de solutés par rapports aux solubilités théoriques ne peut que perdre cet excès.

Une seconde possibilité serait une perte d'espèces polaires par adsorption sur les parois de l'impacteur. Ces parois ont une surface totale de 0.13 m². On peut alors convertir les écarts constatés en nombre de monocouches de molécules adsorbées à la surface de l'impacteur (n)

$$n_{(monocouches)} = \frac{(C_{référence}^{air} (ng/m^3) - C_{test}^{air} (ng/m^3)) V_{pompé \text{ dans l'impacteur } (m^3)} 6.10^{-6} A_{(Å^2)}}{MM_{(g/mol)} S_{(m^2)}}$$

Le nombre de monocouches nécessaire (Tableau IV.2) pour expliquer nos pertes dépend de l'espèce considérée, et doit dépasser une monocouche complète pour l'acide formique. De plus, l'impacteur étant en permanence au contact de

l'air environnant, sa surface devrait être en équilibre avec l'atmosphère, les variations de la concentration atmosphérique étant alors les seules contraintes susceptibles de déplacer cet équilibre : la surface adsorbe quand la concentration atmosphérique augmente (d'où ligne test < ligne référence), et désorbe quand la concentration atmosphérique chute (d'où ligne test > ligne référence). Nos écarts sont toujours dans le sens d'un excès dans la ligne référence, alors que nos concentrations atmosphériques ne sont pas en augmentation constante (cf exemple de l'acide nitrique dans la figure IV.5).

D'éventuelles pertes par adsorption, si elles ne peuvent être totalement exclues ne peuvent donc pas expliquer la totalité des écarts constatés.

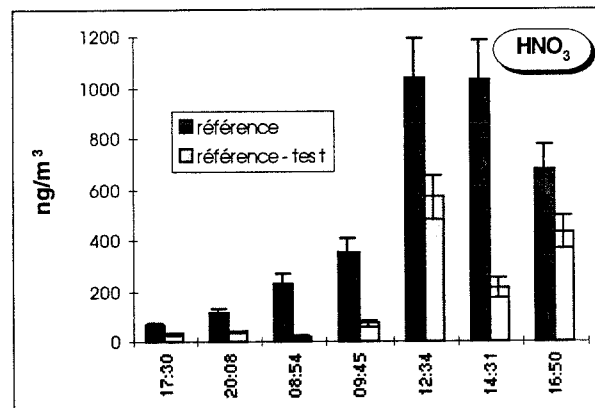


Figure IV.5 : Variations simultanées de la mesure de l'acide nitrique gazeux et des écarts entre les 2 lignes de mesures. L'absence de corrélation entre l'écart et la variation de la ligne de référence est défavorable à l'hypothèse de l'adsorption de gaz sur les parois de l'impacteur.

Espèce	Aire moléculaire (Angström ²)	Nombre de monocouches	
		moyen	maximum
HCOOH	25	0.39	1.28
HCl	16	0.07	0.16
HNO ₃	25	0.16	0.56

Tableau IV.2. : Pertes dans la ligne aval converties en monocouches adsorbées sur l'impacteur.

Une dernière source d'écart peut provenir d'une mauvaise mesure du volume pompé dans la ligne test. Pour vérifier cette hypothèse, on compare le sulfate collecté dans l'aérosol des 2 lignes.

Le choix du sulfate comme espèce test vient de la méconnaissance que l'on a du diamètre de coupure de la ligne installée en aval de l'impacteur : on veut comparer seulement la fraction fine de l'aérosol. La ligne test est systématiquement plus pauvre en aérosol fin que la ligne de référence (Figure IV.6.). Cela peut provenir d'une erreur dans les volumes pompés, ou d'une différence d'efficacité dans la collecte de l'aérosol. Cette dernière hypothèse a été testée a posteriori en installant

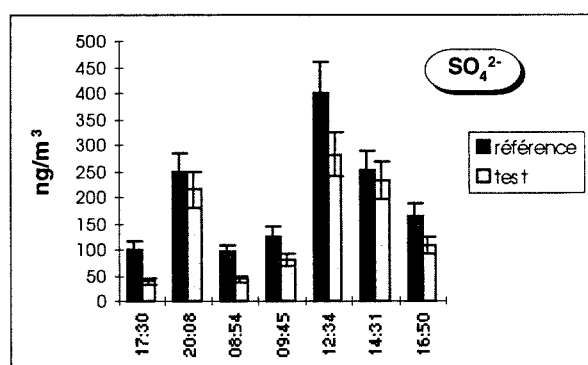


Figure IV.6. : Concentrations de sulfate dans l'aérosol mesuré dans les 2 lignes en parallèle.

les 2 lignes à Grenoble devant le laboratoire, par jour de beau temps. Ce test a montré un écart systématique dans le même sens pour la collecte de l'aérosol, les concentrations mesurées dans la ligne aval représentant 84 ± 10 % des concentrations mesurées dans la ligne de référence. La plupart des écarts constatés pour l'aérosol sulfaté dans nos mesures au Puy de Dôme sont plus importants que cette fourchette. Cela semble indiquer que l'on a bien eu un problème dans nos lignes de pompage. L'écart entre les 2 lignes n'étant pas constant, il nous semble préférable de ne pas effectuer une correction après coup de nos mesures, celle-ci risquant de ne pas être toujours appropriée. Cependant, on gardera en mémoire que la ligne test est probablement sous-estimée, ne mesurant que 78 ± 21 % de la teneur réelle.

3.3 Rétention des divers composés.

HCOOH

Ici, un artefact de mesure de la ligne test est évident. A ce stade, nous n'avons pas identifié de cause possible pour cet artefact et ne pouvons donc conclure quant à la rétention de l'acide formique par le givre.

HNO₃ et HCl

Notre montage ne mets pas en évidence d'enrichissement de la phase gazeuse par la rupture de surfusion pour ces espèces. L'existence d'un artefact sur la ligne test ne permet pas d'affirmer que ces composés sont totalement retenus lors du givrage. Cependant, si on suppose un dégazage de 20% du contenu en acides du brouillard, il faut alors expliquer la perte d'environ 2 fois la concentration mesurée dans la ligne test. Ceci est difficile, comme on l'a vu au paragraphe précédent : cela impliquerait la formation d'environ 0.4 monocouches de chacun de ces composés à chaque prélèvement. Comme de plus ces prélèvements se succèdent sans interruption, cela signifierait qu'en fin de série on a perdu sur les parois de l'impacteur plus d'une monocouche de chacun de ces gaz. Il semble raisonnable d'écarter une telle possibilité et de conclure à l'absence probable de relargage significatif pour ces 2 gaz.

CH₃COOH

Les 2 lignes de mesures sont ici en très bon accord apparent, suggérant dans ce cas une rétention totale de l'acide acétique. On a vu que la ligne test était probablement sous-estimée à cause d'un défaut de pompage. De plus, comme l'acide acétique est principalement présent en phase gazeuse, ce test ne peut mettre en évidence qu'un dégazage massif. On ne peut donc exclure qu'il y ait effectivement réémission d'acide acétique lors du givrage, mais ne pouvons quantifier un tel effet par manque de sensibilité du test pour cette espèce.

SO₂

Le dioxyde de soufre est le seul composé pour lequel la ligne test est systématiquement plus riche que la ligne de référence (le cas de 14:30 correspond à un contenu en eau particulièrement faible (~0.05 g/m³) et n'est donc pas représentatif d'une interaction éventuelle du givrage avec la mesure gazeuse). Ceci confirme les mesures en laboratoire effectuée sur le dioxyde de soufre : celui-ci est mal retenu.

On peut alors tenter d'estimer le coefficient de rétention dans l'impacteur par :

$$\Gamma_{\text{impacteur}}^{\text{SO}_2} = \frac{1}{1 + \frac{C_{\text{test}}^{\text{SO}_2} (\text{ng/m}^3) - C_{\text{référence}}^{\text{SO}_2} (\text{ng/m}^3)}{C_{\text{glace impactée}}^{\text{SO}_2} (\text{ng/m}^3)}}$$

Ce qui nous donne $\Gamma_{\text{impacteur}}^{\text{SO}_2} = 1.9 \pm 1.2\%$. Ceci est de l'ordre de grandeur des valeurs trouvées par Lamb et Blumenstein (1987) dans la même gamme de températures : $\Gamma_{\text{impacteur}}^{\text{SO}_2}$ entre 2 et 5 %.

4 CONSÉQUENCES POUR LA COMPOSITION DU GIVRE NATUREL.

Le givre naturel est dû à l'impaction des gouttelettes d'eau sur les cristaux de glace atmosphérique. La connaissance de sa composition est indispensable à l'évaluation de l'importance relative des différents mécanismes d'incorporation des gaz dans la glace. Notre impacteur peut-il nous donner cette composition ? Il nous faut pour répondre comparer dans le cas de ces 2 impactions les paramètres supposés influencer la rétention que sont la vitesse d'avancée du front de glace et le temps de recouvrement.

On a vu au paragraphe 2 que le matériau constituant le support d'impaction n'influence pas la composition du givre formé dans l'impacteur, au moins quand l'épaisseur de l'échantillon est suffisante pour que ce soit la conduction de la chaleur dans cette glace qui contrôle la vitesse d'avancée du front de glace. Il en est de même pour le flocon. La vitesse de cristallisation sera donc du même ordre de grandeur (mm/s) dans les 2 systèmes.

Le temps de recouvrement a été évalué pour l'impacteur (annexe 3) et n'excède jamais la seconde. Dans le cas du flocon, la connaissance de la granulométrie du nuage les 3 et 4 décembre permet, par un calcul d'interception des gouttelettes par les cristaux de glace d'évaluer ce temps de recouvrement. Ce calcul, détaillé en annexe 4 nous donne une valeur inférieure de 4 minutes. Le calcul ne tient pas compte de la croissance cristalline par diffusion de vapeur qui contribue au recouvrement des gouttes givrées. $\tau_{\text{recouvrement}}$ est donc probablement plus court que 4 minutes, mais le cristal ne pouvant givrer qu'à partir d'un certain diamètre dépendant de sa forme (en fait il ne givre que quand sa vitesse de chute devient significativement différente de celle des gouttelettes du nuage), le temps de recouvrement ainsi calculé doit fournir un ordre de grandeur acceptable.

La différence est-elle significative et aura-t-elle une influence sur la composition chimique du givre atmosphérique et du givre formé dans le collecteur ? En effet, une fois la goutte gelée, les gaz ne peuvent la quitter que par diffusion dans le volume de la glace (à travers le réseau cristallin ou aux joints de grain). Ce processus est lent. Thibert (1996) mesure pour HNO_3 un coefficient de diffusion dans un monocristal de glace $D_{\text{HNO}_3} \propto 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$. Dans ces conditions, et en supposant que la goutte garde une forme hémisphérique de rayon a , le temps caractéristique de dégazage $\tau_{\text{dégazage}}$ sera (par analogie avec les calculs de Schwartz (1986) dans le cas des gouttes d'eau) :

$$\tau_{\text{dégazage}}^x = \frac{4 \pi a^2}{3 D_x}$$

Pour un rayon $a = 10 \mu\text{m}$, on obtient pour un gaz de coefficient de diffusion $D = 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ (typiquement HNO_3): $\tau_{\text{dégazage}} = 600 \text{ min}$. Cette valeur est grande par rapport aux temps de recouvrement sur les flocons et dans l'impacteur, et on s'attend alors à avoir une rétention équivalente dans les 2 cas.

Cependant, dans le cas du givre, on n'a pas un monocristal, et la diffusion peut-être beaucoup

plus rapide dans les défauts du cristal (sous-joint et dislocations) ou aux joints de grains. Thibert (1996) rapporte dans les sous-joints des coefficients de diffusion pour HCl et HNO₃ de l'ordre de $2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ qui impliquent : $\tau_{\text{dégazage}} = 0.2 \text{ s}$. Ceci est plus petit que $\tau_{\text{impaction}}$ dans le cas du givre des flocons, et de l'ordre de grandeur de $\tau_{\text{impaction}}$ dans le cas de l'impacteur. Le givre se formant sur le flocon aura alors le temps de perdre une partie des gaz qu'il contient, ce qui sera impossible dans l'impacteur.

Le coefficient de diffusion des solutés dans le givre polycristallin étant au moins aussi grand que celui estimé dans les sous-joints (Philibert, 1990), on peut estimer que la rétention par le givre sur les flocons est au plus aussi bonne que dans l'impacteur.

5 CONCLUSION.

Les tests effectués montrent que le matériau utilisé pour collecter l'eau par impaction n'influence pas les concentrations mesurées, dès que l'échantillon est assez épais : le support est alors couvert de glace. De ce fait, la seule différence entre la rupture de surfusion naturelle (cristal de glace qui givre) et dans l'impacteur sera la fréquence à laquelle les impactions de gouttelettes ont lieu.

La rétention de SO₂ s'avère très médiocre dans l'impacteur. Les autres espèces ne semblent pas être réémise vers l'air interstitiel lors du givrage dans l'impacteur, mais un artefact de mesure ne permet pas d'exclure totalement une mauvaise rétention, au moins pour l'acide acétique.

Enfin, la comparaison des facteurs susceptibles de contrôler la rétention dans l'impacteur et sur un flocon de neige montre que les mesures effectuées grâce à l'impacteur représentent une valeur maximale pour la composition du givre naturel.

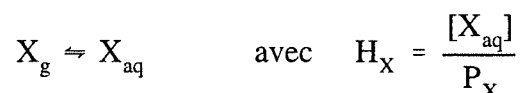
Chapitre V

PARTITION GAZ-SOLUTION

1 ÉQUILIBRE THÉORIQUE.

1.1 Définition de la constante de Henry.

La thermodynamique traite de l'équilibre d'un gaz X avec sa forme aqueuse comme de n'importe quelle réaction chimique. La constante de Henry H est la constante de la réaction de solubilisation de ce gaz :



où P_X est la pression partielle du gaz et $[X]_{aq}$ sa concentration dans la solution. Cette relation est vraie dans la limite des solutions diluées (force ionique $< 10^{-2}$ mol/l, ce qui est le cas des hydrométéores dès que ceux-ci dépassent quelques microns de diamètre). En général, H est exprimée en $\text{mol.l}^{-1}.\text{atm}^{-1}$. Plus la constante H est grande, plus l'équilibre de solubilisation est déplacé vers la droite, et plus l'espèce X est soluble. La constante de Henry, reliée à la solubilité physique du composé ne dépend que de la température (loi de Van't Hoff).

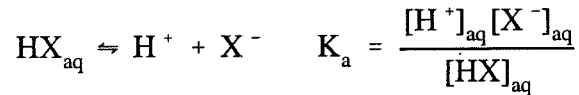
1.2 Cas des espèces se dissociant dans l'eau : constante de Henry effective.

Dans le cas d'une espèce chimique existant sous plusieurs formes (acide faible et sa base conjuguée, ou espèce pouvant donner lieu à des complexes, comme le formaldéhyde, par exemple), la quantité que l'on souhaite relier à la pression partielle du gaz pour en évaluer la solubilité n'est plus sa concentration dans la solution $[X]_{aq}$, qui ne prend en compte qu'une forme chimique, mais plutôt la somme des concentrations de toutes les formes de l'espèce.

Pour un acide HX, de base conjuguée X^- , on introduit donc la constante de Henry effective H^* :

$$H_{HX}^* = \frac{[HX]_T}{P_{HX}} \quad \text{où} \quad [HX]_T = [HX]_{aq} + [X^-]_{aq}$$

On peut exprimer H^* en fonction de H en introduisant l'équilibre liant les différentes formes de l'espèce ; ici, c'est l'équilibre de dissociation de l'acide :



qui permet d'exprimer $[\text{HX}]_{\text{T}}$ en fonction de $[\text{HX}]_{\text{aq}}$ seulement. On obtient :

$$H_{\text{HX}}^* = H_{\text{HX}} (1 + 10^{(\text{pH} - \text{p}K_a)})$$

Dans le cas de l'ammoniac, principale base présente à l'état gazeux dans l'atmosphère, le même traitement donne :

$$H_{\text{NH}_3}^* = H_{\text{NH}_3} (1 + 10^{(\text{p}K_a - \text{pH})})$$

Dans le cas d'un acide fort, comme HCl, l'équilibre de dissociation est complètement déplacé vers la droite ($K_a > 0$). On a alors pour toutes les valeurs du pH,

$$10^{(\text{pH} - \text{p}K_a)} \gg 1$$

et on peut alors écrire pour la constante de Henry effective :

$$H_{\text{HCl}}^* = \frac{H_{\text{HCl}} K_a}{[\text{H}^+]}$$

En fait, cette expression de la constante de Henry pour un acide fort fait implicitement appel à la concentration de HCl non dissocié en solution, qui n'est pas mesurable. On préfère alors introduire une constante de Henry modifiée, qui correspond à l'équilibre de solubilisation réellement observé :



Cl^- étant la seule forme en solution. H'_{HCl} s'exprime en $\text{mol}^2/\text{l}^2 \cdot \text{atm}$. La définition de la constante de Henry effective s'applique alors, avec $[\text{HCl}]_{\text{T}} = [\text{Cl}^-]_{\text{aq}}$ et on a :

$$H_{\text{HCl}}^* = \frac{H'_{\text{HCl}}}{[\text{H}^+]} = H'_{\text{HCl}} 10^{\text{pH}}$$

H^* n'est pas une constante d'équilibre ; elle ne dépend pas seulement de la température, contrairement à la constante de Henry H (ou H' pour les acides forts), mais aussi des concentrations des autres espèces en solution (pH dans le cas des acides et des bases) : elle est une façon de quantifier la solubilité totale d'une espèce, à pH fixé.

1.3 Description de la solubilité par la fraction solubilisée.

Dans le cadre de l'évaluation du lessivage des gaz par un nuage, certains auteurs (Warneck, 1986 ; Ricci et al., 1998) introduisent la notion de fraction solubilisée f : c'est la fraction dissoute dans le liquide de la masse totale du composé présente dans le système (liquide + air). C'est à dire :

$$f_X = \frac{m_{\text{eau}}^X}{m_{\text{eau}}^X + m_{\text{air}}^X} = \frac{1}{1 + \frac{m_{\text{air}}^X}{m_{\text{eau}}^X}}$$

où m_{eau}^X masse de X en phase aqueuse par m^3 d'air
 et m_{air}^X masse de X en phase gaz par m^3 d'air

Si un nuage se forme à partir d'une masse d'air dans laquelle la concentration d'une espèce X est C_{air}^X (ng/m^3), alors $f_X C_{\text{air}}^X$ représente la fraction de X incorporée dans le nuage. Cette notion ne correspond alors plus tout à fait à la présentation classique de l'équilibre de solubilisation selon la loi de Henry, certes, mais elle présente l'avantage de donner directement la partition de la masse totale du gaz en fonction des différents paramètres météorologiques.

1.4 Lien entre les 2 descriptions.

Il est possible d'exprimer la fraction solubilisée de X dans un nuage en fonction de la constante de Henry effective et des paramètres météorologiques que sont le contenu en eau liquide du nuage (LWC) et au choix la température T ou la pression P. Ceci permet de faire le lien entre les 2 descriptions de la solubilité ; dans le cadre de l'étude générale des mélanges binaires (voir par exemple Atkins, 1992), le même calcul donne la règle dite des moments qui relie les fractions molaires dans chaque phase à la fraction du nombre total de moles du système ; ceci n'est jamais qu'une reformulation de cette même règle dans le contexte particulier de l'étude des nuages. On peut exprimer les 2 masses dans la définition de f respectivement en termes de pression partielle et de molarité :

$$m_{\text{air}}^X (\text{g}/\text{m}^3) = \frac{M_X (\text{g}/\text{mol}) P_X (\text{atm})}{R T_{(\text{K})}} \quad \text{où } M_X \text{ masse molaire}$$

$$m_{\text{eau}}^X (\text{g}/\text{m}^3) = \frac{M_X (\text{g}/\text{mol}) [X]_{(\text{mol}/\text{l})} \text{LWC}_{(\text{g}/\text{m}^3)}}{\rho_{\text{eau}} (\text{g}/\text{l})}$$

En faisant le rapport et en tenant compte de la définition de H_{eff} :

$$f_X = \frac{1}{1 + \frac{\rho_{\text{eau}} (\text{g}/\text{l})}{H_X^* (\text{mol}/\text{l.atm}) R T_{(\text{K})} \text{LWC}_{(\text{g}/\text{m}^3)}}$$

La fraction solubilisée dépend donc non seulement du pH (via la constante de Henry effective) mais aussi du contenu en eau liquide. On peut donc parler de solubilité à nuage fixé (i.e. à contenu en eau et pH fixés) : c'est souvent cette notion qui intéresse l'atmosphéricien.

2 ÉCARTS À L'ÉQUILIBRE.

2.1 Descriptions : coefficients de saturation q et R.

De nombreuses études dans des nuages d'eau liquide (Facchini et al, 1992 ; Keene et al, 1995 ; Laj et al, 1997 ; Winiwarter et al, 1994) ont montré que les concentrations gazeuses et aqueuses mesurées ne respectent en général pas l'équilibre théorique. Pour évaluer l'importance de l'écart à l'équilibre dans un système donné, on compare les concentrations mesurées dans la phase liquide à celles prédites par la loi de Henry pour la concentration gazeuse observée compte tenu des paramètres clés du système (pH et LWC, essentiellement). Selon la manière d'envisager la solubilité (constante de Henry effective ou fraction solubilisée) on introduit 2 coefficients de saturation de la phase aqueuse.

Le premier est basé sur la constante de Henry effective, et lié à la solubilité totale de l'espèce :

$$q_X = \frac{[X]_{\text{eau}}}{H_X^* P_X} = \frac{C_{\text{eau}}^X (\text{ng/m}^3) M_X (\text{g/mol})}{H_X^* (\text{mol/l.atm}) C_{\text{air}}^X (\text{ng/m}^3) R T_{(K)} \text{LWC}_{(\text{g/m}^3)}}$$

Le second est basé sur la fraction solubilisée :

$$R_X = \frac{f_{\text{mesuré}}}{f_{\text{théorique}}} = \frac{1 + \frac{\rho_{\text{eau}}}{H_X^* R T \text{LWC}}}{1 + \frac{C_{\text{air}}^X (\text{ng/m}^3)}{C_{\text{eau}}^X (\text{ng/m}^3)}} = \frac{1 + \frac{\rho_{\text{eau}}}{H_X^* R T \text{LWC}}}{1 + \frac{1}{q_X} \frac{\rho_{\text{eau}}}{H_X^* R T \text{LWC}}}$$

Ces 2 coefficients valent 1 quand l'espèce est à l'équilibre de Henry (ou quand l'eau est saturée); ils sont inférieurs à 1 quand le liquide est sous-saturé ; supérieurs à 1 quand le liquide est sur-saturé. Ils sont parfaitement distincts et n'ont a priori pas de raison d'être comparables. Le choix de l'une ou l'autre représentation est propre à chaque auteur. Nous avons choisi d'utiliser le coefficient q pour le lien qu'il entretient avec certains calculs théoriques (il peut être directement relié à l'expression des transferts de masse et à ce titre peut être intéressant pour paramétrer les nuages dans les modèles de chimie méso-échelle (Audiffren et al., sous presse)) et sa plus grande simplicité d'interprétation. Ces écarts à l'équilibre de Henry ont été étudiés dans le cas des nuages chauds, et nombre d'explications ont été proposées, que nous rappelons brièvement.

2.2 Biais possibles dûs à l'échantillonnage.

2.2.1 Taille de gouttes non uniforme (Pandis et Seinfeld, 1991)

Les gouttelettes de nuage naissent par condensation de vapeur autour d'aérosols hydrophiles. En

première approximation, leur composition est celle de cet aérosol dilué par la vapeur d'eau condensée. La concentration des ions dans les gouttes sera donc une fonction de leur rayon. Si l'aérosol de départ est acide, le pH sera lui aussi fonction du rayon des gouttes. Pandis et Seinfeld (1991) traitent le cas théorique d'une population de gouttelettes toutes individuellement à l'équilibre de Henry, mais de pH fonction du rayon, et ils montrent que l'échantillon moyen obtenu par collecte de l'ensemble du spectre de goutte (c'est typiquement ce que l'on fait quand on utilise un impacteur) est alors hors équilibre : il est en fait sur-saturé, le coefficient q pouvant aller jusqu'à 3.

2.2.2 Variabilité du contenu en eau du nuage pendant le prélèvement

En général, les instruments utilisés pour la collecte de l'eau nuageuse fonctionnent pendant au moins 15 minutes. Winiwarter et al. (1992) montrent que même si à chaque pas de temps, le nuage est à l'équilibre de Henry, le fait d'intégrer la mesure sur un pas de temps plus grand que celui typique des variations du contenu en eau conduit à un échantillon moyen qui est sous-saturé par rapport à l'air moyen mesuré parallèlement. Cette sous-saturation est d'autant plus grande que la variabilité relative du contenu en eau du nuage est importante. Winiwarter et al. (1992) rapportent $q = 0.3$ pour une variabilité relative de 100%.

Ces 2 sources d'artefact ont été testées expérimentalement lors de prélèvement dans les brouillards et ne sont pas suffisantes pour expliquer les écarts observés (Ricci et al., 1998).

2.3 Cinétique de mise à l'équilibre.

L'équilibre de Henry est une notion thermodynamique : c'est l'état de plus basse énergie accessible au système considéré compte tenu des contraintes extérieures (températures, pression, contenu en eau du nuage, concentrations totales des différentes espèces). Cet équilibre est atteint par transfert d'espèces chimiques à travers l'interface de l'air vers l'eau. On peut schématiquement considérer que ce transfert se fait en 3 étapes (Figure V.1.) : diffusion du gaz dans l'air vers la goutte, passage de l'interface air-eau (accommodation massique), diffusion dans le liquide du gaz solubilisé. Ce transfert de masse a été décrit théoriquement par Schwartz (1986).

Le flux maximum à l'interface dû à la diffusion en phase gazeuse (respectivement liquide) est proportionnel au coefficient de

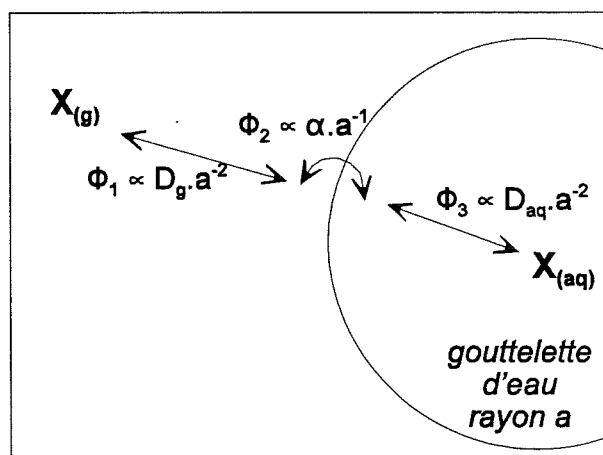


Figure V.1. : Illustration du transfert de masse d'un gaz X de coefficient de collage α et de coefficients de diffusion D_g et D_{aq} . Les ϕ_i sont les flux de chaque étape. Leur dépendance aux principaux paramètres physiques sont indiquées.

diffusion du gaz dans l'air (respectivement dans l'eau) et inversement proportionnel à la surface de la goutte : les petites gouttes sont plus vite équilibrées que les grosses. Le flux maximum à l'interface dû à l'accommodation du gaz est proportionnel au coefficient de collage (ou d'accommodation : c'est la probabilité pour une molécule qui frappe la surface de la goutte de rester effectivement dans l'eau) et inversement proportionnel à la taille de la goutte : là encore, les petites gouttes sont plus vite équilibrées que les grosses). Le flux massique total résultera de l'interaction de ces 3 flux et des gradients de concentration dans l'air et dans la goutte qui en résultent.

Le temps de mise à l'équilibre d'un gaz dépendra de ce flux et de la masse de gaz qui peut être solubilisée dans la goutte. Il sera donc grand quand :

- le gaz est très soluble,
- les gouttes grosses,
- le coefficient d'accommodation (ou de collage) faible,
- les coefficients de diffusion du gaz dans l'air et l'eau faibles.

Il peut atteindre plusieurs minutes pour un composé particulièrement soluble comme l'acide nitrique. Si le temps de vie moyen des gouttes n'est pas aussi long, l'équilibre peut ne jamais être atteint. Winiwarter et al (1994) montrent que les écarts constatés pour l'ammoniac peuvent être entièrement expliqués par ce phénomène et que la dépendance en pH des écarts constatés sur les acides formique et acétique est compatible avec cette explication.

2.4 Réactivité en phase aqueuse.

L'équilibre de Henry peut également ne jamais être atteint, même si le temps de vie moyen des gouttes est plus grand que le temps de mise à l'équilibre de l'espèce considérée. Il suffit pour cela que l'espèce en question soit produite ou détruite en phase aqueuse, et que le temps caractéristique de cette production ou destruction soit plus petit que le temps de mise à l'équilibre. Audiffren et al. (sous presse) comparent les résultats de 2 modélisations de la chimie du nuage, l'une prenant en compte le transfert de phase et l'autre supposant les espèces à l'équilibre de Henry. Ces auteurs constatent un écart très important à l'équilibre (Tableau V.1.) pour des espèces telles que HNO_3 , HCOOH , H_2O_2 . Des études de terrain se sont également intéressées au problème (Laj et al, 1997), mettant en évidence la production de HCOOH dans le nuage, et de la sur-saturation résultante ($1 < q < 8$).

	HNO_3	HCOOH	H_2O_2
Coefficient de saturation q	10^{-5}	16	10^4

Tableau V.1. : Coefficients de saturations maximaux relevés dus à des limitations de transfert de masse couplées à la réactivité (d'après Audiffren et al, sous presse).

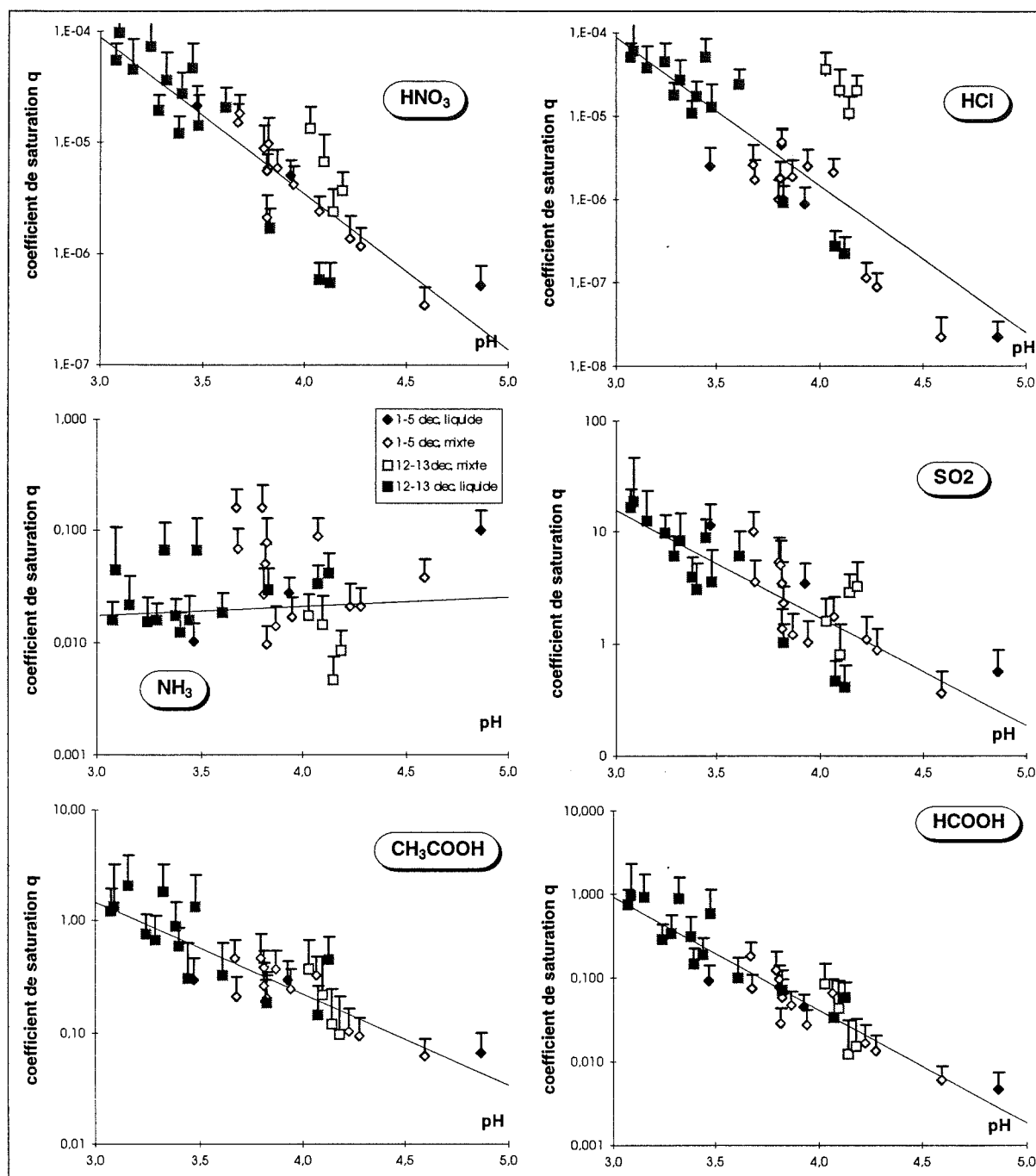


Figure V.2. : Coefficient de saturation en fonction du pH de l'échantillon. Les losanges représentent la période du 1 au 5 décembre et les carrés celle du 12-13 décembre. Les symboles pleins correspondent à des nuages seulement liquides et les creux à des nuages mixtes.

3 RÉSULTATS.

3.1 Présentation générale.

Nous avons représenté nos mesures en terme de coefficient de saturation q . Les données thermodynamiques utilisées sont résumées dans la table V.2. Le choix des constantes et leur influence sur les valeurs de q rapportées sont discutés plus loin.

Les points de mesures sont séparés en 4 groupes correspondant à 2 types de situations pour 2 périodes différentes, résumées dans le tableau V.3. Pendant la période du 12 et 13 décembre, la sonde 2D n'a pas fonctionné : la présence ou l'absence de glace sont assimilées à la présence ou l'absence de précipitation neigeuse visible.

On constate une bonne corrélation entre $\log(q)$ et le pH pour l'ensemble des espèces (figure V.2.), excepté l'ammoniac, avec des coefficients de corrélations tous supérieurs à 0.85.

	H à -5°C [mol/l.atm]	$-\Delta H^\circ/R$ [K]	référence	intervalle de la littérature
CH ₃ COOH	4.4 10 ⁴	6300	Johnson et al (1996)	4.4 à 9.7 10 ⁴
HCOOH	8.8 10 ⁴	6100	Johnson et al (1996)	3 à 8.8 10 ⁴
HCl	5.5 10 ⁷ (*)	9000	Brimblecombe et Clegg (1989)	0.5 à 5.5 10 ⁷ (*)
HNO ₃	6.2 10 ⁷ (*)	8700	Brimblecombe et Clegg (1989)	0.9 à 6.2 10 ⁷ (*)
SO ₂	3.8	3100	Pandis et Seinfeld (1989)	3.7 à 5
NH ₃	295	4200	Clegg et Brimblecombe (1989)	227 à 295

Tableau V.2 : Constantes de Henry utilisées dans ce travail. L'intervalle de valeur est d'après Sander (1996). (*) en mol²/l².atm : ces constantes incluent la dissociation des acides (cf § V.1.2).

	Température	Sans glace
1-5 décembre 1997	-10 à -5 °C	aucune particule (>50µm) détectée par sonde OAP 2D-C
12-13 décembre 1997	-5 à -1 °C	pas de glace détectée à l'oeil

Tableau V.3. : Signification du qualificatif sans glace pendant les différentes périodes de mesures.

3.2 Influence de la glace ?

Sur la figure V.2., les collectes effectuées en nuage mixte (liquide et solide) ne se démarquent pas des autres collectes, exceptés pour HCl et dans une moindre mesure pour HNO₃, les 4 points du 12 décembre. Il est impossible de comparer directement des régressions linéaires sur les 2 ensembles de données (avec glace et sans glace), car les données avec glace ne couvrent pas une plage de pH significative. On compare donc la régression linéaire effectuée avec les seules données tirées de nuages sans glace avec celle effectuée sur l'ensemble des points : les pentes et ordonnées à l'origine, ainsi que les erreurs associées sont regroupés dans le tableau V.4.

log(q) = a pH + b	toutes les données		nuages liquides	
	a	b	a	b
HNO ₃	-1,4 ± 0,26	0,14 ± 0,98	-1,49 ± 0,4	0,42 ± 1,49
HCl	-1,77 ± 0,53	1,25 ± 2,03	-2,2 ± 0,42	2,63 ± 1,56
CH ₃ COOH	-0,82 ± 0,17	2,63 ± 0,65	-0,81 ± 0,29	2,6 ± 1,06
HCOOH	-1,35 ± 0,19	4,02 ± 0,74	-1,32 ± 0,29	3,92 ± 1,05
SO ₂	-0,96 ± 0,23	4,07 ± 0,87	-1 ± 0,34	4,19 ± 1,25

Tableau V.4 : Comparaison des corrélations linéaires entre log(q) et pH pour les données de nuage seulement liquide et l'ensemble des données.

Dans la limite des erreurs calculées, ces 2 régressions sont identiques. Il ne semble donc pas que la présence de glace modifie le comportement de l'équilibre gaz-solution. Dans la suite du chapitre, on considérera toujours l'ensemble des données sans distinguer nuages liquides et nuages mixtes.

3.3 Evaluation de l'écart à l'équilibre.

Comme dans d'autres études (Ricci et al, 1998; Winiwarter et al, 1994), on constate tout d'abord que les déséquilibres mesurés sont largement supérieurs aux écarts explicables par des artefacts de mesure. En effet, ces artefacts sont susceptibles d'expliquer des coefficients de saturation compris entre 0.1 et 3, et on observe, au moins pour les acides forts des coefficients dépassant largement ces valeurs. De plus, de tels artefacts ne sont pas censés être corrélés au pH, alors que les coefficients de saturation mesurés le sont clairement.

3.3.1 Importance des données thermodynamiques de base.

Les barres d'erreurs reportées sur la figure V.2. correspondent à la propagation des incertitudes de mesures sur les concentrations aqueuses et gazeuses. A cette erreur, il faut ajouter pour le calcul de q l'incertitude sur les données de constante de Henry utilisée. La littérature offre des valeurs de constantes de Henry dispersées (Sander, 1995) dont nous avons indiqué les valeurs extrêmes dans la table V.2. A moins d'exclure certaines valeurs en fonction de critères raisonnables, on doit donc considérer que nos valeurs de q sont indicatives, à un facteur multiplicatif près. Ce qui correspond pour log(q) représenté sur la figure V.2. à une translation le long de l'axe des ordonnées. Facteur multiplicatif extrême et translation sont résumés dans le tableau V.5.

On constate que les différences ne sont pas importantes pour l'ammoniac et le dioxyde de soufre : l'écart maximum entre valeurs de la littérature est de 30%. Pour les acides forts (nitrique et chlorhydrique), le choix de la constante de Henry induit un facteur 10 dans le calcul de q. Cependant, cet écart est peu important puisqu'on est de toute façon très loin de l'équilibre (q compris entre 10⁻⁴ et 10⁻⁷).

Pour les acides carboxyliques, le choix de la constante de Henry est critique, même si la

dispersion des données n'est pas très grande (un facteur 0.5 à 1 pour l'acide acétique, 1 à 3 pour l'acide formique) : en effet, dans les 2 cas, on voit selon le choix de la constante apparaître ou non des phases liquides sursaturées. De plus, la dispersion sur les données thermodynamiques ne joue pas dans le même sens pour les 2 acides. Il est donc très important de choisir un jeu de constantes cohérent, c'est-à-dire obtenu par la même méthode. Le jeu de constantes choisi (Johnson et al, 1992) est de plus le seul pour lequel la solubilité de l'acide formique est supérieure à la solubilité de l'acide acétique, en accord avec la différence de polarité entre les 2 acides : l'acide formique est plus polaire que l'acide acétique, on attend donc une solubilité plus grande dans un solvant polaire comme l'eau.

	Facteur multiplicatif sur q	translation sur log(q)
CH ₃ COOH	0.45 à 1	-0.34
HCOOH	1 à 2.93	+0.46
HCl	1 à 11	+1.04
HNO ₃	1 à 6.8	0.84
SO ₂	0.74 à 1	-0.13
NH ₃	1 à 1.29	0.11

Tableau V.5. : Facteur multiplicatif extrême à appliquer aux valeurs de q calculées si on utilise une autre valeur de la constante de Henry.

3.3.2 Retour sur la rétention des composés lors d'une rupture de surfusion.

On a vu au chapitre 1 que la rupture de surfusion accompagnant une impaction de gouttelette (sur un flocon de neige ou dans l'impacteur) provoque un enrichissement de l'eau en solutés (ceux-ci étant moins solubles dans la glace que dans l'eau) et que cet enrichissement pouvait être la cause d'une perte d'espèces solubles vers l'atmosphère. Un tel dégazage aura lieu quand l'eau sera sursaturée par rapport à l'atmosphère environnante, i.e. quand q deviendra supérieur à 1. Dans le cas des acides forts comme HCl et HNO₃, pour lesquels la phase aqueuse est très largement sous-saturée, ceci n'a que très peu de chances de se produire. Si ces espèces sont en partie perdue lors d'une rupture de surfusion, ce ne sera probablement pas pendant cette première étape de solidification, mais après, par diffusion dans le volume de la glace.

Il n'en est évidemment pas de même pour les acides faibles (formique, acétique et sulfureux) qui se trouvent relativement proches de l'équilibre. Pour ces espèces, l'exclusion par la glace sera cause d'une sur-saturation très nette de la phase aqueuse et pourra donc provoquer un dégazage de celle-ci. L'importance finale de ce dégazage dépendra alors de la compétition entre l'avancée du front de glace qui piégera les solutés et la cinétique de mise à l'équilibre de la goutte avec l'atmosphère (diffusion dans le liquide, transfert de masse à l'interface et diffusion en phase

gazeuse, éventuellement favorisée par la ventilation de la goutte).

	coef. de saturation q	gamme de pH	référence
CH ₃ COOH	0.01 à 5	3 à 7	Facchiniet al, 1992b
	0.01 à 10	3 à 7	Winiwarter et al, 1994
	0.01 à 10	3 à 7	Keene et al, 1995
	0.01 à 0.6	3 à 5.5	Laj et al, 1997
	0.05 à 5	3 à 5	ce travail
HCOOH	0.001 à 2	3 à 7	Facchiniet al, 1992b
	0.003 à 40	3 à 7	Winiwarter et al, 1994
	0.01 à 10	3 à 7	Keene et al, 1995
	0.1 à 10	3 à 5.5	Laj et al, 1997
	0.01 à 1	3 à 5	ce travail
HCl	10 ⁻⁸ à 10 ⁻⁴	3 à 5	ce travail
HNO ₃			Jacob et al, 1986
	R de 0.4 à 1	2 à 7	Laj et al, 1998
	R de 0.6 à 1	3 à 5	ce travail
	10 ⁻⁷ à 10 ⁻⁴	3 à 5	ce travail
SO ₂	70 à 500	2 à 3.5	Richards et al, 1983
	0.001 à 10	3 à 7	Winiwarter et al, 1994
	0.1 à 10	3 à 5.5	Laj et al, 1997
	0.1 à 10	3 à 5	ce travail
NH ₃	0.01 à 10	3 à 7	Facchini et al, 1992a
	0.001 à 1	3 à 7	Winiwarter et al, 1994
	0.05 à 0.2	3 à 5	ce travail

Tableau V.6. : Résumé des écarts à l'équilibre de Henry dans ce travail et ailleurs.

3.3.3 Résumé.

D'après la discussion précédente, nous pouvons donc seulement dire que la phase aqueuse est largement sous-saturée en acides forts et en ammoniac, tous très solubles, alors qu'elle est proche de l'équilibre, voire sursaturée pour les acides faibles moins solubles. Ceci est en accord avec d'autres études effectuées en nuages chauds (Tableau V.6.). La grande dispersion des valeurs de constantes de Henry utilisée dans nos calculs pour certains acides induit une incertitude sur le coefficient de saturation q. Cependant, cette incertitude ne modifie pas la dépendance au pH ou à quelqu'autre paramètre météorologique ou chimique du coefficient de saturation q.

3.4 Dépendance au pH.

On suppose que l'éventuel phénomène de relargage de gaz par l'impacteur n'est pas fonction du pH. Dans ce cadre, les variations du coefficient de saturation en fonction du pH, et plus

particulièrement la pente de la corrélation sont indépendantes de tout artefact au niveau de l'impacteur ainsi que du choix particulier de la constante de Henry utilisée pour les calculs. Toutes les espèces étudiées, sauf l'ammoniac montrent une dépendance au pH du coefficient de saturation, allant dans le sens d'un plus grand écart à l'équilibre à haut pH, c'est-à-dire quand l'espèce est la plus soluble. Ceci est cohérent avec les autres études publiées (Winiwarter et al, 1994 ; Keene et al, 1995 ; Ricci et al, 1998). La seule de ces études pour laquelle il soit aisé de comparer les dépendances est celle de Winiwarter et al. Cette comparaison est résumée dans le tableau V.7. Dans les 2 cas, la corrélation est très nette ($r^2 > 0.85$) mais les pentes respectives sont largement en désaccord.

	Winiwarter et al (1994)	Ce travail
CH ₃ COOH	-0.5 ± 0.1	-0.82 ± 0.17
HCOOH	-0.6 ± 0.15	-1.35 ± 0.19
SO ₂	-1.6 ± 0.4	-0.96 ± 0.22

Tableau V.7. : Comparaison des pentes de $\log(q) = a \text{ pH} + b$ dans ce travail et dans Winiwarter et al. (1994).

Winiwarter et al (1994) calculent le coefficient de saturation d'une goutte en fonction du temps depuis lequel elle a été formée (t), et du temps caractéristique du transfert de masse (τ), dans le cas d'un gaz initialement absent de la goutte. Ils trouvent :

$$q = (e^{t/\tau} - 1) \frac{P_{\text{eau}}}{\text{LWC}} \frac{1}{RT} \frac{1}{H^*}$$

q est inversement proportionnel au contenu en eau et à la solubilité totale de l'espèce (constante de Henry effective) : plus il y a d'eau, et plus on peut y mettre de gaz, plus il sera long de saturer celle-ci et plus q sera petit (sous-saturation importante de la phase liquide). La constante de Henry effective dépend du pH, d'où la dépendance de q.

Si on appelle q_0 le coefficient ainsi calculé pour $\text{pH} = 0$, on aura, dans le cas des acides forts :

$$\log(q) = \log(q_0) - \text{pH}$$

et dans le cas des acides faibles :

$$\log(q) = \log(q_0) - \log(1 + 10^{(\text{pH} - \text{pKa})})$$

qui dans le cas où $\text{pH} > \text{pKa}$ se ramène au cas précédent (c'est le cas de l'acide formique et du dioxyde de soufre).

La figure V.3. regroupe ces 2 courbes : dépendance prévue par le calcul précédent ($\text{LWC} = 0.35 \text{ g/m}^3$; rayon = $10 \mu\text{m}$; coefficient de collage $\alpha = 0.001$; temps de vie des gouttes $t = 60\text{s}$) et régressions linéaires calculées. Les régressions sont au dessus des courbes déduites de l'hypothèse de limitation du transfert de masse. Celui-ci peut donc suffire à expliquer les écarts à la loi de Henry observés. Cependant, les valeurs adoptées ici pour le temps de vie des gouttes ($t = 60\text{s}$) et le coefficient de collage ($\alpha = 0.001$) sont excessivement basses : Ponche et

al. (1993) et Jayne et al. (1991) mesurent pour les coefficients de collage de ces différents acides des valeurs proches de 0.1 ; Noone et al. (1992) rapportent 600 s comme temps de vie pour une gouttelette dans un brouillard. De plus, on devrait retrouver la forme des courbes calculées. Or ce n'est pas le cas. Il est donc probable que le transfert de masse ne soit pas le seul mécanisme responsable des écarts observés. La réactivité des différents composés, tant en phase aqueuse que gazeuse n'ayant pas été prise en compte, il est possible qu'une partie des écarts observés lui soit imputable.

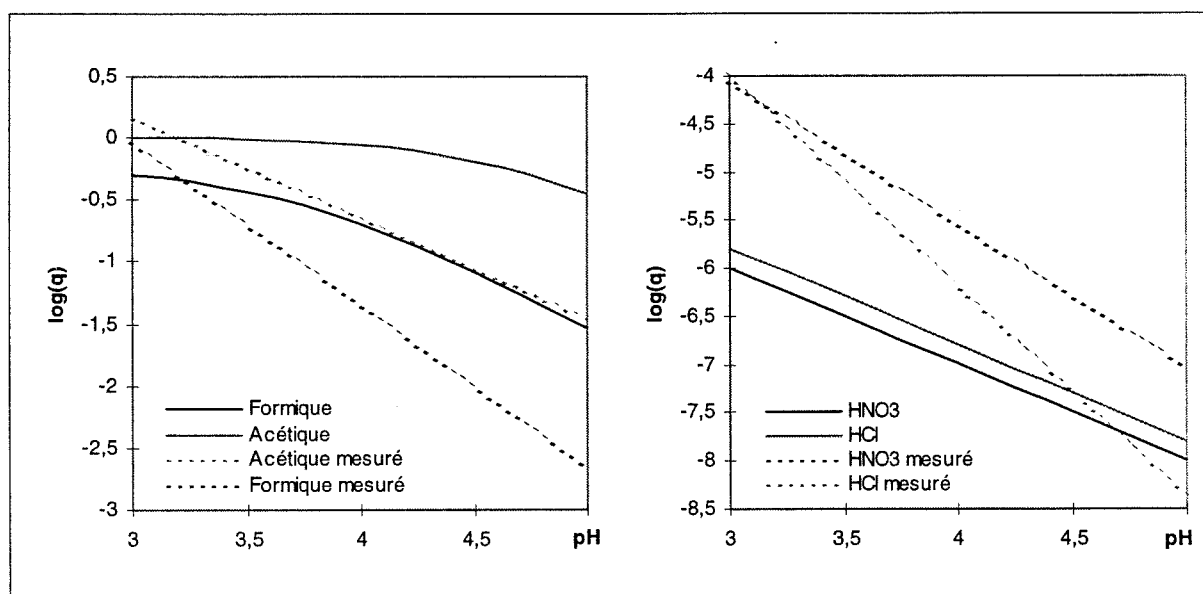


Figure V.3. : Saturations observées et maximum de sous-saturation explicable par une limitation du transfert de masse. Quand les mesures sont au dessus de la courbe calculée, les écarts mesurés sont explicables par une limitation due au transfert de masse pour les valeurs suivantes des paramètres impliqués : $LWC = 0.35 \text{ g/m}^3$; $\alpha = 0.001$; $r = 10 \text{ } \mu\text{m}$; $t = 60 \text{ s}$.

4 CONCLUSION.

La glace ne semble pas avoir d'influence sur l'incorporation des gaz dans les gouttelettes de nuage, le comportement des écarts à l'équilibre théorique est indépendant de la présence ou de l'absence de glace dans l'atmosphère. Ceci est important dans le cadre de l'étude des transferts d'espèces vers la glace dans le nuage mixte, car cela permet d'envisager des un couplage faible entre les différents phénomènes (incorporation dans l'eau d'une part et dans la glace d'autre part).

L'importance des écarts observés ainsi que leur dépendance exponentielle au pH suggèrent qu'ils ne sont pas dus à des artefacts de mesure. L'hypothèse du retard à l'équilibre à cause d'un transfert de masse trop lent à l'interface eau-air ne peut expliquer l'ensemble des écarts observés, et reproduit seulement partiellement l'allure de la dépendance au pH des écarts.

Chapitre VI

ÉTUDE DE CAS

QUELQUES NEIGES DU PUY DE DÔME.

Dans ce chapitre, nous comparons les concentrations mesurées dans la neige aux contributions de différents mécanismes (givrage, lessivage d'aérosols dans le nuage et solubilisation de gaz). Nous avons collecté simultanément l'eau surfondue (par impaction), la neige précipitante et les gaz et aérosols interstitiels du nuage. Nous avons vu au chapitre 4 que ceci nous permet d'évaluer la composition de la glace formée par rupture de surfusion. L'évaluation du taux de givrage de nos collectes de neige nous permet d'évaluer la contribution du givrage à la composition de la neige. L'évaluation du lessivage d'aérosol est possible grâce aux mesures de microphysiques effectuées en parallèle. Enfin, la solubilisation des gaz est estimée par la cinétique de co-condensation à partir des mesures effectuées en phase gazeuse.

1 LIEN A PRIORI ENTRE CONCENTRATIONS DANS LA NEIGE, DANS LE BROUILLARD, DU GAZ ET DE L'AÉROSOL.

On a vu au chapitre 1 que la neige croît par 2 mécanismes : croissance par diffusion de vapeur d'eau et givrage, chacun d'eux étant associé à un apport de solutés. Ces 2 mécanismes contribuent à l'établissement de la composition chimique finale du flocon de neige. A ceux-ci, il faut ajouter l'aérosol autour duquel le cristal a nucléé et les aérosols directement collectés durant le temps de vie du cristal dans le nuage. Ainsi, 3 types de phénomènes entrent en jeu pour déterminer la concentration d'impuretés dans la neige. Dans la suite, on adopte les notations suivantes :

m_{givre}^X , $m_{\text{aérosol}}^X$, m_{gaz}^X représentent les masses du composé X incorporées dans la neige avec le givrage de gouttelettes surfondues, avec l'aérosol interstitiel ou avec le gaz.

m_{givre} , m_{neige} la masse d'eau dans la neige provenant du givre et la masse totale de neige.

$C_{\text{aérosol}}^X$, C_{gaz}^X la concentration de X sous forme respectivement d'aérosol et de gaz dans l'air.

$[X]_{\text{givre}}$, $[X]_{\text{gaz}}$, $[X]_{\text{aérosol}}$ les parts de la concentration totale observée dans la neige ($[X]_{\text{neige}}$) dues à l'apport de l'espèce X par le givrage, les gaz et l'aérosol.

$[X]_{\text{brouillard}}$, $[X]_{\text{impacteur}}$, $[X]_{\text{naturel}}$ les concentrations de X respectivement dans l'eau surfondue

du nuage, dans l'eau collectée sous forme de glace dans l'impacteur et dans la glace formée par givrage naturel sur un flocon ; les trois concentrations (dans le brouillard, dans la phase condensée collectée par l'impacteur et dans le givre atmosphérique) ne sont pas nécessairement les mêmes, car un dégazage à la rupture de surfusion est possible pour les espèces volatiles (Chapitre 4).

1.1 Pour une espèce non gazeuse S.

La masse de S dans la neige ne peut provenir que de l'aérosol ou du givre.

$$[S]_{\text{neige}} = \frac{m_{\text{givre}}^S + m_{\text{aérosol}}^S}{m_{\text{neige}}}$$

Or pour une espèce non gazeuse, il ne peut y avoir de modification des concentrations à la rupture de surfusion des gouttes, donc on peut supposer qu'ici :

$$[S]_{\text{givre}} = [S]_{\text{brouillard}} = [S]_{\text{impacteur}}.$$

Si de plus on introduit le taux de givrage (R) :

$$R = \frac{m_{\text{givre}}}{m_{\text{neige}}},$$

et qu'on définit K, le coefficient de lessivage par le flocon de neige de l'aérosol interstitiel :

$$K C_{\text{aérosol}}^S = \frac{m_{\text{aérosol}}^S}{m_{\text{neige}}}$$

la concentration dans la neige s'exprime alors :

$$[S]_{\text{neige}} = R [S]_{\text{impacteur}} + K C_{\text{aérosol}}^S$$

1.2 Pour une espèce gazeuse G.

Il faut ici tenir compte d'une contribution supplémentaire liée à l'incorporation directe de gaz ($[G]_{\text{gaz}}$) durant la croissance du cristal. De plus, au moment de l'impaction des gouttelettes surfondues de brouillard sur le flocon et sur le collecteur à brouillard, une perte partielle de gaz solubles peut se produire par volatilisation. Contrairement au cas des espèces non gazeuses, $[G]_{\text{brouillard}}$ peut être différent de $[G]_{\text{naturel}}$ et $[G]_{\text{impacteur}}$:

$$[G]_{\text{brouillard}} = \frac{[G]_{\text{naturel}}}{\Gamma_{\text{naturel}}^G} = \frac{[G]_{\text{impacteur}}}{\Gamma_{\text{impacteur}}^G}$$

où Γ_{naturel} et $\Gamma_{\text{impacteur}}$ sont les coefficients de rétention dans le cas du givre naturel et dans l'impacteur (a priori différents) d'où :

$$[G]_{\text{neige}} = R \frac{\Gamma_{\text{givre}}^G}{\Gamma_{\text{impacteur}}^G} [G]_{\text{impacteur}} + K C_{\text{aérosol}}^G + [G]_{\text{gaz}}$$

L'évaluation des différentes contributions nécessite donc ou d'évaluer les coefficients R et K à partir des mesures chimiques, ou de les estimer indépendamment à partir des données de microphysique du nuage.

1.3 Coefficient de lessivage de l'aérosol.

Pour les journées du 3 et 4 décembre, on dispose du spectre en taille de la glace atmosphérique. On peut ici tenter d'évaluer théoriquement la contribution de l'aérosol fin aux concentrations observées dans la neige.

La collecte de l'aérosol par un cristal dans un nuage mixte est un phénomène complexe faisant intervenir plusieurs mécanismes dont l'importance est fonction de la taille relative des aérosols et des cristaux. Les principaux mécanismes sont la nucléation, la collecte mécanique et les effets phorétiques.

A la formation du nuage, les aérosols nucléent les gouttes et les cristaux de glace. Les CCN (Noyaux de nucléation des gouttelettes) sont incorporés dans la glace via le givrage. Ils sont typiquement 10^4 à 10^6 fois plus nombreux que les noyaux glaçogènes qui nucléent la glace (Hobbs, 1974). La composition chimique de ces noyaux glaçogènes est mal connue ; on suppose généralement qu'ils sont constitués d'éléments crustaux (Kumai, 1976 ; Ehrman et al, sous presse). La nucléation conduit donc à un fractionnement de l'aérosol en 3 populations : les CCN, qui seront éventuellement incorporés dans la neige par givrage de gouttelettes d'eau, les noyaux glaçogènes autour desquels la neige se forme, et l'aérosol interstitiel, non nucléé qui peut être collecté directement par la neige pendant sa chute dans le nuage. C'est lui qui nous intéresse ici. La collecte mécanique a lieu pendant la chute du cristal : celui-ci balaie un certain volume d'atmosphère. Fuchs (1964) et Slinn (1974) décrivent 3 mécanismes selon la taille relative de l'aérosol et du cristal. Pour les aérosols du mode ultra-fin ($<0.1\mu\text{m}$) la collecte se fait par diffusion Brownienne. Pour les plus gros ($>0.1\mu\text{m}$), un simple mécanisme d'interception est en jeu, éventuellement accru par l'inertie des aérosols quand ceux-ci sont assez gros ($\varnothing > 8\mu\text{m}$ avec la neige pour collecteur).

Dans un nuage mixte, la collecte mécanique est un peu compliquée par les effets phorétiques, c'est-à-dire par la prise en compte des gradients de température et de vapeur d'eau autour des cristaux et des gouttelettes. En effet, les cristaux sont en croissance permanente (effet Bergeron) contrairement aux gouttes qui peuvent en partie s'évaporer selon la pression de vapeur locale de l'eau, d'où un gradient moyen de vapeur d'eau en direction des cristaux et un flux de chaleur moyen opposé (les cristaux sont plus chauds que l'environnement à cause de la chaleur latente de sublimation à évacuer) : ceci induit un accroissement de la captation de l'aérosol grossier

(>1 μm) par les cristaux et au contraire de l'aérosol submicronique par les gouttelettes. L'aérosol mesuré est l'aérosol submicronique, dans lequel la fraction très fine (<0.1 μm) représente une masse négligeable. On ne prendra donc en compte que l'interception, non corrigés des effets phorétiques minimisants. Le calcul est détaillé en annexe 5. On peut voir (Tableau VI.1.) que la contribution de l'aérosol fin n'excède pas 1% de la concentration dans la neige des 3 et 4 décembre. Pour les autres prélèvements, avec un coefficient de lessivage fixé à $K = 5 \text{ l/g}$, on trouve une contribution maximale de 0.5%. On considérera comme négligeable dans la suite la contribution de l'aérosol fin aux concentrations mesurées dans la neige.

	3 déc. 14:40	3 déc. 15:00	4 déc. 15:40	4 déc. 17:00
$K (10^{-3} \text{ m}^3/\text{g})$	2.8	3.2	1.8	3.9
Contribution maximale (%)	0.3	0.5	0.1	0.3
Espèce la plus touchée	sulfate	calcium	sulfate	sulfate

Tableau VI.1. : Contribution de l'aérosol fin (<1 μm) aux concentrations dans la neige en fraction de la concentration mesurée dans la neige.

1.4 Caractéristiques du givrage.

1.4.1 Taux de givrage.

Le taux de givrage est un taux de captation des gouttelettes surfondues par les flocons. Il peut donc être évalué de la même façon que le taux de lessivage de l'aérosol pour les journées du 3 et 4 décembre. Le détail du calcul est reporté en annexe 5, les résultats résumés dans le tableau VI.2.

On constate une grande différence entre les 3 et 4 décembre. La relation donnant le taux de givrage en fonction des caractéristiques du nuage peut s'écrire :

$$R_{\text{givre}} = K(f,g) \text{ LWC}$$

où LWC est le contenu en eau liquide du nuage, f et g sont les fonctions de forme (i.e. des fonctions sans dimension et d'intégrale de 0 à l'infini valant 1) du spectre en taille respectivement des gouttes et des cristaux. Pour des caractéristiques de nuage identiques (même f et g), le taux de givrage est alors

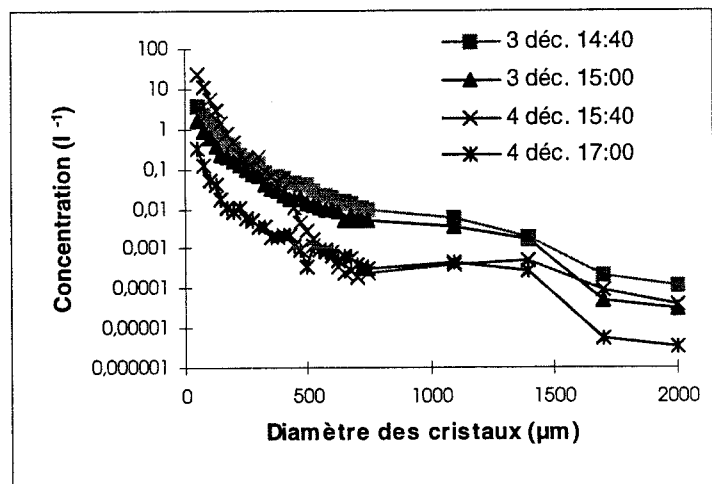


Figure VI.1. : Spectres en taille de la glace atmosphérique pendant les prélèvements de neige des 3 et 4 décembre.

proportionnel au contenu en eau liquide. La figure VI.1. donne les spectres moyens de cristaux de glace. Les spectres du 3 décembre sont quasi-identiques ; le taux de givrage ne dépend alors que du contenu en eau. C'est bien ce qu'on constate dans le tableau VI.2. Entre le 3 décembre et le 4 décembre à 17h00, le spectre n'est pas tout-à-fait identique dans sa forme, mais reste cependant proche, et la dépendance à la forme du spectre est proche dans les 2 cas, le taux de givrage dépend donc essentiellement du contenu en eau du nuage. Il est environ 4 fois plus élevé que le 3 décembre à 15h00 ; il en est de même du taux de givrage.

Le 4 décembre, le taux de givrage augmente brutalement entre les prélèvements de 15h40 et de 17h00. Ceci est dû à une grande différence de répartition en taille de la glace atmosphérique. Pendant le premier prélèvement, la nucléation des cristaux a été provoquée par une détente brutale de propane à quelques mètres des appareils de mesure dans le cadre de tests d'efficacité d'ensemencement d'un nuage (programme CIME). Cet ensemencement artificiel du nuage fabrique des cristaux de faible diamètre (Figure VI.1.) au dépend des gouttes. Le rayon moyen des 2 distributions (glace et eau) diminue, ce qui est défavorable à la croissance par accréation des cristaux (voir annexe 4, figure A4.2. : l'efficacité de collecte des gouttelettes par les cristaux chute quand la taille des 2 protagonistes diminue), d'où le faible taux de givrage de ce prélèvement comparé au suivant correspondant au nuage non perturbé.

Il est important de noter que les expressions utilisées dans le calcul reporté en annexe 5 étant parfois très approximatives, on ne peut espérer avoir obtenu ici qu'un ordre de grandeur du taux de givrage.

		3 déc. 14:40	3 déc. 15:00	4 déc. 15:40	4 déc. 17:00
Concentration (mg/m ³)	eau	310	150	425	625
	glace	820	435	637	45
Diamètre moyen (μm)	eau	8.2	12.3	10.1	12.4
	glace	368	441	136	306
R _{givre} (%)		25	14	20	79
τ _{recouvrement} (min)		6 à 30	20 à 86	7 à 33	4 à 20

Tableau VI.2 : Evaluation du taux de givrage (R_{givre}) et des temps de recouvrement $\tau_{recouvrement}$ par calcul de collisions entre gouttes et cristaux.

1.4.2 Temps de recouvrement et rétention par le givre.

La rétention des composés volatiles au cours d'une rupture de surfusion dépend a priori de 2 paramètres qui sont la vitesse d'avancée du front de solidification et le temps au bout duquel une couche de givre nouvellement formée est recouverte par de la glace (temps de recouvrement). Ce second paramètre peut être évalué, comme le taux de givrage grâce aux mesures de

granulométrie (voir calcul en annexe 4). Le tableau VI.2. donne cette évaluation pour les neiges collectées le 3 et 4 décembre.

On a vu au chapitre 4 que cette évaluation suggère dans le cas du givre naturel une rétention au plus aussi bonne que dans l'impacteur.

2 FACTEURS DE DILUTION.

2.1 Définition

On appelle facteur de dilution d'une espèce X donnée le rapport entre les concentrations de X mesurées dans la glace formée dans l'impacteur et dans la neige :

$$DF_X = \frac{[X]_{\text{impacteur}}}{[X]_{\text{neige}}}$$

On a vu que la captation dynamique d'aérosol interstitiel par la neige est négligeable ($K C_{\text{aérosol}}^X \ll [X]_{\text{neige}}$). Dans ce cas, la concentration d'une espèce non gazeuse dans la neige est donnée par :

$$[S]_{\text{neige}} = R [S]_{\text{impacteur}}$$

où R est le taux de givrage des flocons.

On doit donc avoir pour toute espèce non gazeuse :

$$DF_S = 1/R \quad \text{et} \quad DF_S > 1$$

On doit donc pouvoir estimer le taux de givrage des flocons à partir des concentrations observées dans la neige et dans les collectes de brouillard sur l'impacteur.

2.2 Evaluation du taux de givrage à partir des facteurs de dilution.

La figure VI.2. donne les facteurs de dilution entre la neige et la collecte sur l'impacteur pour les espèces n'ayant a priori pas ou peu d'interaction avec la phase gazeuse, c'est-à-dire : Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , $(\text{COO}^-)_2$, SO_4^{2-} auxquels on a ajouté NH_4^+ , celui-ci étant, au moins les 3 et 4 décembre absent de la phase gaz. Les cations mineurs (c'est-à-dire tous les cations sauf l'ammonium) se distinguent par des facteurs de dilution qui peuvent devenir inférieurs à 1. Cette observation de neige plus riche en cations que les gouttelettes de nuage peut venir soit d'un meilleur lessivage de ces espèces par la glace que par les gouttelettes d'eau surfondues, soit d'un problème de contamination de la collecte de neige.

Borys et al (1988) ont mesuré des facteurs de dilutions variables (de 0.4 à 20) selon les espèces. Ils attribuent cette variabilité à la différence de composition chimique des CCN et des noyaux glaçogènes : les premiers nucléent les gouttes, et les espèces chimiques qui les caractérisent (sulfate entre autres) sont intégrées à la neige sous forme de givre et diluées par la croissance du

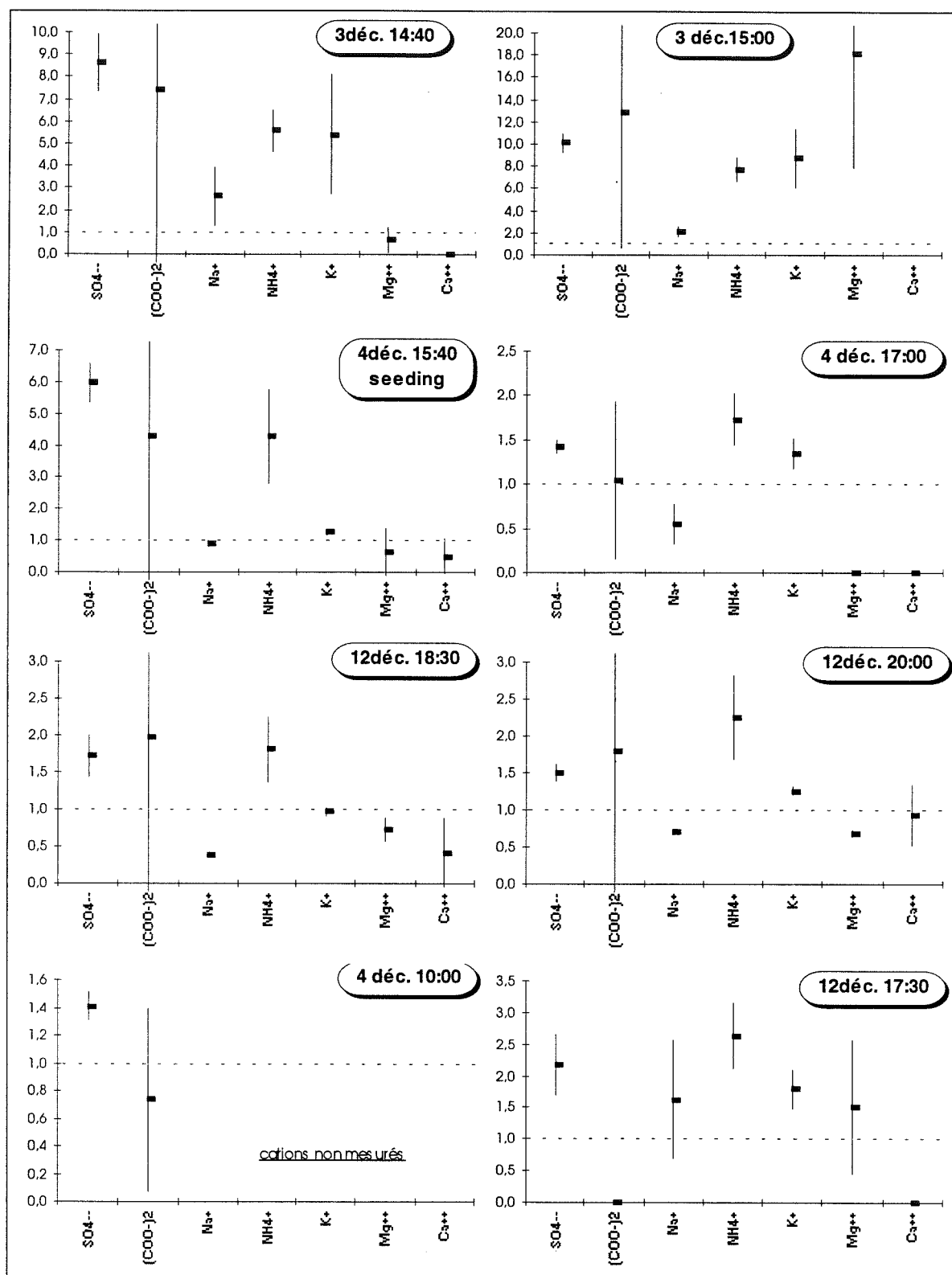


Figure VI.2. : Facteurs de dilutions mesurés pour les espèces non gazeuses.

cristal par diffusion de vapeur ; les seconds sont à l'origine de la formation de la neige, et sont souvent peu solubles (Pruppacher et Klett, 1976) donc peu intégrés aux gouttelettes givrantes les cristaux. Les espèces chimiques qui les caractérisent (d'origine crustale, par exemple) seront donc moins dilués. Les cations que nous mesurons peuvent-ils être considérés comme faisant partie de ces aérosols crustaux ayant servi de noyaux glaçogènes ? La situation météo (vent de

nord-ouest ou ouest) est compatible avec la présence d'aérosol d'origine marine dans nos collectes. Celui-ci est caractérisé par des rapports massiques interélémentaire stables : $Mg/Na = 0.23$; $K/Na = Ca/Na = 0.038$. Ces rapports calculés à partir de nos données ne dépendent que de la précision des mesures en chromatographie ionique et sont donc assez précis. Ils ne correspondent en rien à ces valeurs ($Mg/Na = 0.34$ le 3 décembre, 0.11 le 4 décembre, 0.09 le 12 décembre). On a ici un aérosol qui est donc majoritairement d'origine non marine. Borys et al. (1988) avancent pour expliquer les écarts de facteurs de dilution entre différentes espèces l'hypothèse d'une ségrégation chimique entre l'eau et la glace due à la différence de composition des noyaux glaçogènes et des noyaux de condensation. Nos mesures ne portent que sur la fraction soluble dans une solution d'acide (0.1 mol/l : éluant utilisé) du contenu de la glace et de l'eau. Cette fraction n'est donc pas nécessairement reliée aux noyaux glaçogènes insolubles dans l'eau. A l'inverse, on peut raisonnablement supposer qu'une partie au moins des noyaux glaçogènes soit dissoute dans l'éluant et apparaisse dans nos mesures. Il n'est donc pas évident que les écarts qu'on constate dans les facteurs de dilutions entre cations crustaux et ions majeurs (sulfate, ammonium) soient dûs à une telle ségrégation.

Il est également possible que notre neige ait capté des aérosols de diamètre supérieur à 1 μm . Le calcul effectué au §VI.1.3 ne concerne que l'aérosol submicronique, pour lequel on a des mesures. Il y a a priori peu d'aérosol grossier dans le nuage, celui-ci ayant déjà été activé sous forme de grosses gouttes. La fraction d'hydrométéores entre 1 et 4 μm est probablement composée des gouttelettes formées à partir d'aérosol très fin (Schell et al, 1997). Dans ce cas, elles seront très diluées donc peu concentrées. Cette captation ne devrait alors pas être responsable du phénomène observé.

Enfin, pendant le prélèvement, la neige se trouve dans des couvercles de boîte de pétri, et est donc exposée au vent. Celui-ci n'était jamais nul dans la zone de travail, de sorte qu'on ne peut exclure une pollution par le drift (neige soufflée par le vent et étant entrée en contact avec le sol). La neige ne recouvrait pas entièrement le sol durant les épisodes étudiés ; une contamination par de la neige soufflée enrichie en espèces terrigènes est donc fort possible et sera d'autant plus importante que la masse prélevée est faible (quelques grammes seulement sauf pour le 3 décembre), la durée du prélèvement élevée (30 minutes à 1 heure, sauf le 3 décembre : ~10 minutes) et le vent important. Ceci est cohérent avec les facteurs de dilution observés pour les 4 et 12 décembre, qui sont probablement contaminés par le drift. Le cas du 3 décembre demeure peu clair.

Les facteurs de dilution ne seront donc représentatifs du taux de givrage que pour les espèces caractéristique des CCN. On a choisi de ne conserver pour ce calcul que l'oxalate, le sulfate et l'ammonium.

2.3 Résultats, commentaires.

L'évaluation ainsi faite des facteurs de dilution (moyenne des valeurs obtenues pour les 3 espèces

et erreur associée) est très compatible avec l'ordre de grandeur du taux de givrage calculé précédemment (cf Tableau VI.3.). Ceci nous incite, pour les cas où l'absence de mesures microphysique interdit le calcul du taux de givrage, à utiliser nos facteurs de dilution pour estimer le taux de givrage. A l'inverse, les variations calculées de $1/R_{\text{givre}}$ d'un événement à un autre sont bien reproduites par la prédiction à partir de la microphysique, ce qui est très encourageant pour la mise en oeuvre de modèles couplés chimie et microphysique du nuage.

	3 déc. 14:40	3 déc. 15:00	4 déc. 15:40	4 déc. 17:00
$1 / R_{\text{givre}}$ calculé au §VI.1.4.	4.0	7.1	5.0	1.3
DF moyen	6.5 ± 1.6	8.9 ± 2.2	5.1 ± 0.9	1.5 ± 0.3

Tableau VI.3. : Comparaison des facteurs de dilution et des taux de givrage calculé.

3 CONTRIBUTION DE DIFFÉRENTS MÉCANISMES AUX CONCENTRATIONS MESURÉES DANS LA NEIGE.

3.1 Rappel : la composition de la neige pour un composé volatil G.

$$[G]_{\text{neige}} = R \gamma^G [G]_{\text{impacteur}} + K C_{\text{aérosol}}^G + [G]_{\text{gaz}}$$

$$\text{Où } \gamma^G = \frac{\Gamma_{\text{naturel}}^G}{\Gamma_{\text{impacteur}}^G}$$

avec $\Gamma_{\text{naturel}}^G$ et $\Gamma_{\text{impacteur}}^G$ les coefficients de rétention de G par respectivement le givre sur les flocons et l'impacteur.

3.2 Captation dynamique d'aérosol par la neige précipitante.

On a vu que la collecte d'aérosol submicronique est négligeable. Nous ne pouvons pas, dans le cadre de ce travail évaluer la captation dynamique par la neige de l'aérosol grossier ($>0.8\mu\text{m}$) d'une part, de la fraction la plus fine ($<6\mu\text{m}$) des gouttelettes surfondues d'autre part, puisque nos dispositifs ne les collectent pas. Jusqu'à $8\mu\text{m}$ de diamètre, Chaumerliac (1984) indique que la capture par la glace n'est pas encore favorisée par l'inertie des aérosols, on peut donc appliquer les coefficients de lessivage de l'aérosol calculés précédemment.

Le tableau VI.4. donne les concentrations en aérosols (ou en gouttelettes) nécessaires pour que la capture ainsi calculée représente 5% de la concentration dans la neige pour le sulfate et un intervalle de rapports entre cette concentration seuil et les concentrations mesurées d'aérosols et dans les gouttelettes. Le coefficient de lessivage étant approximatif, on ne peut visiblement pas exclure que la contribution des aérosols grossiers ou des fines gouttelettes soit significative.

	3 déc. 14:40	3 déc. 15:00	4 déc. 15:40	4 déc. 17:00
K (10^{-2} m ³ /g)	1.7	1.9	1.1	2.4
Seuil significatif (ng/m ³)	2300	3925	6070	9050
Aérosol (ng/m ³)	3 - 540	2 - 620	9 - 1000	4 - 600
Liquide (ng/m ³)	62 - 3700	70 - 3400	140 - 6100	170 - 6600

Tableau VI.4. : Coefficient de lessivage de l'aérosol de 6µm de diamètre par la neige et concentration en sulfate nécessaire dans ce type d'aérosol pour induire dans la neige 5% de la concentration totale en sulfate. La plage des concentrations en aérosols et eau est indiquée.

3.3 Givrage.

Sa contribution dépend de R, le taux de givrage des flocons. On a vu qu'on peut l'évaluer par nos facteurs de dilution. Elle dépend aussi de γ^G , le rapport des 2 coefficients de rétention, par le givre des flocons et par l'impacteur. La discussion du §IV.4 nous indique qu'on peut raisonnablement prendre 1 pour valeur supérieure de γ^G , tout en gardant à l'esprit que c'est une valeur supérieure :

$$[G]_{\text{givre}} \leq \frac{[G]_{\text{impacteur}}}{DF}$$

3.4 Contribution des gaz par incorporation pendant la croissance cristalline.

L'incorporation des gaz dans le cristal atteint à l'équilibre la solubilité du gaz dans la glace. Les seules espèces pour lesquelles cette solubilité est connue correctement sont HCl (Thibert et Dominé, 1997) et HNO₃ (Thibert, 1996). Elle est donnée, pour une pression partielle du gaz en pascal par :

$$[HCl]_{(g/g)} = 1.24 \cdot 10^{-10} e^{\frac{2806.5}{T}} P_{HCl}^{\frac{1}{2.73}}$$

$$[HNO_3]_{(g/g)} = 8.30 \cdot 10^{-12} e^{\frac{3532.2}{T}} P_{HNO_3}^{\frac{1}{2.3}}$$

Cette valeur est la valeur à l'équilibre. La lenteur de la diffusion dans le solide ($D < 10^{-10}$ cm²/s) justifie plus encore que pour la solubilisation dans l'eau la prise en compte de la cinétique d'incorporation. Il est possible que ce soit en fait elle qui contrôle l'incorporation des gaz dans la glace. La fraction molaire de gaz incorporé est alors donnée par le mécanisme de la co-condensation, c'est-à-dire le rapport entre le nombre de molécules de gaz et d'eau qui frappent et collent à la surface du cristal (Dominé et al, 1995) :

$$[G]_{\text{cocondensation (g/g)}} = \frac{P_G \alpha_G}{P_{H_2O} \alpha_{H_2O}} \sqrt{\frac{M_G}{M_{H_2O}}}$$

On prend pour valeurs du coefficient de collage $\alpha = 0.5$ pour l'eau (Dominé et al, 1995) ; $\alpha = 0.1$ pour SO_2 (d'après les résultats de Valdez et al., 1989, interprétés comme un cas de co-condensation) ; $\alpha = 0.2$ pour HNO_3 (Hanson, 1995) et HCl (Dominé et al, 1995) ; $\alpha = 0.1$ pour HCOOH et $\alpha = 0.15$ pour CH_3COOH (pour ces acides, aucune mesure n'est disponible sur la glace ; en s'appuyant sur l'existence d'une couche très désordonnée à la surface de la glace aux températures supérieures à -15°C , on extrapole les données obtenues par Jayne et al., (1991) pour de l'eau entre -13 et 18°C).

La concentration prévue par la cinétique est une fonction linéaire de la pression partielle du gaz, alors que la solubilité est une puissance d'argument inférieur à 1 de la pression partielle. Pour tout gaz, à faible pression partielle, la cinétique limite l'incorporation, alors que pour une pression partielle plus élevée, c'est la solubilité qui limite l'incorporation (cf figure VI.3). Pour HCl , cette limite est à 10^{-4} Pa (ou 1700 ng/m^3) ; pour HNO_3 , elle est à $4 \cdot 10^{-5}$ Pa (ou 600 ng/m^3). Ces valeurs ne sont pas atteintes lors de nos prélèvements. On peut donc estimer que l'incorporation réelle de ces 2 gaz dans le cristal en formation se fait à un niveau intermédiaire (Dominé et Thibert, 1996)

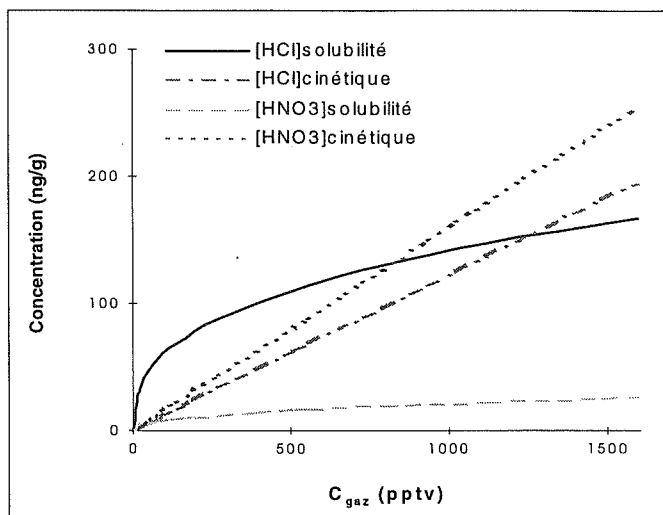


Figure VI.3. : Concentrations dans la neige en fonction de la concentration dans l'air pour une incorporation contrôlée par la cinétique (co-condensation) ou par la thermodynamique (solubilité).

3.5 Résultats.

On compare les concentrations ainsi calculées (provenant du givrage, d'équilibre avec la phase gazeuse environnante, et provenant d'un mécanisme de co-condensation) avec les concentrations mesurées dans la neige (figure VI.4.).

HNO_3

Les concentrations dans la neige sont très largement au-dessus de la concentration d'équilibre avec le gaz environnant. La contribution de celui-ci est négligeable. Le givrage explique à lui seul les concentrations observées. Cela supporte les 2 hypothèses faites quant à la contribution de l'aérosol grossier (négligeable) et quant à la rétention des solutés par le givre sur les flocons (aussi bon que dans l'impacteur)

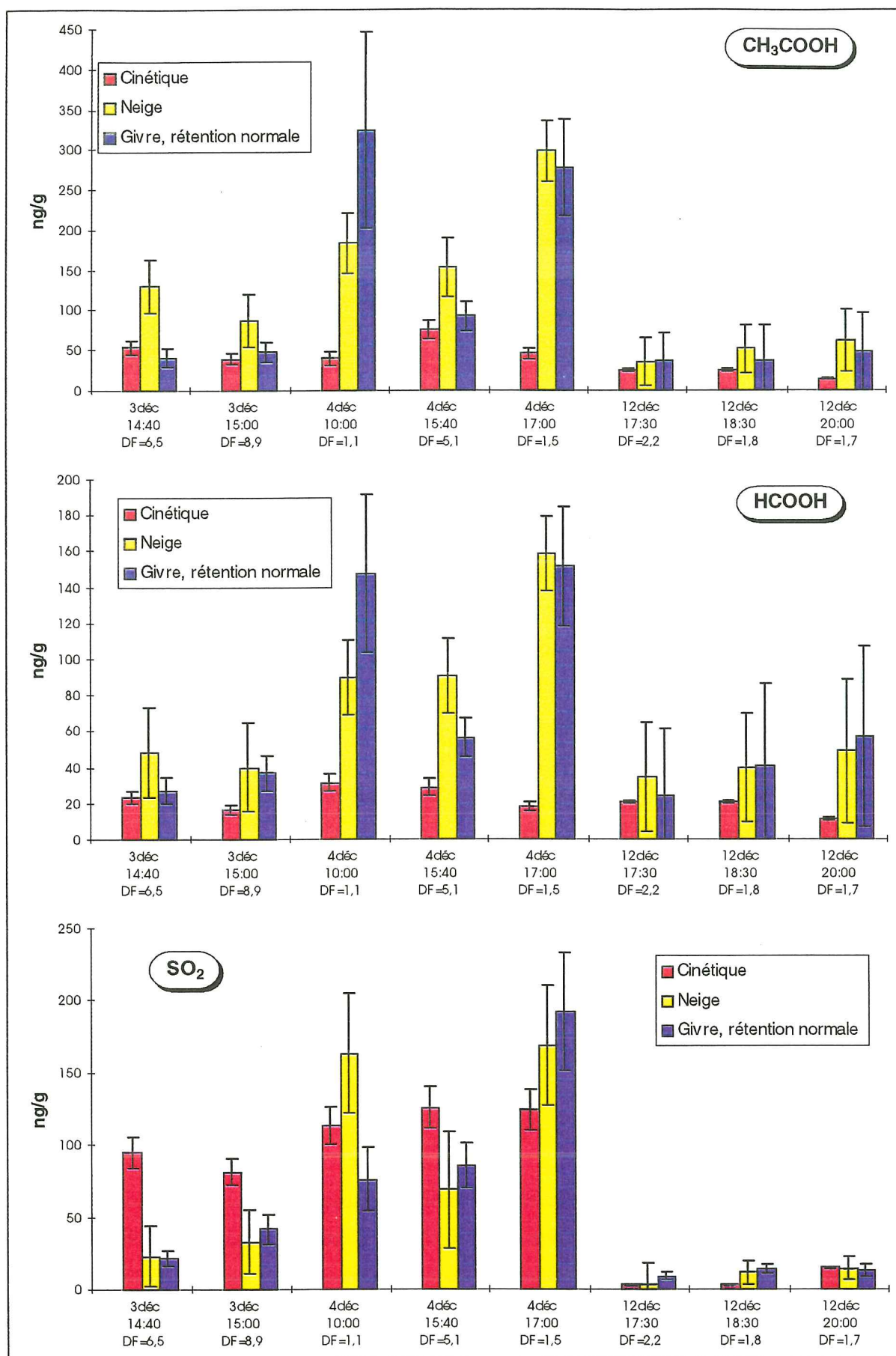


Figure VI.4. : Concentrations mesurées dans la neige et contributions calculées des différents mécanismes d'incorporation.

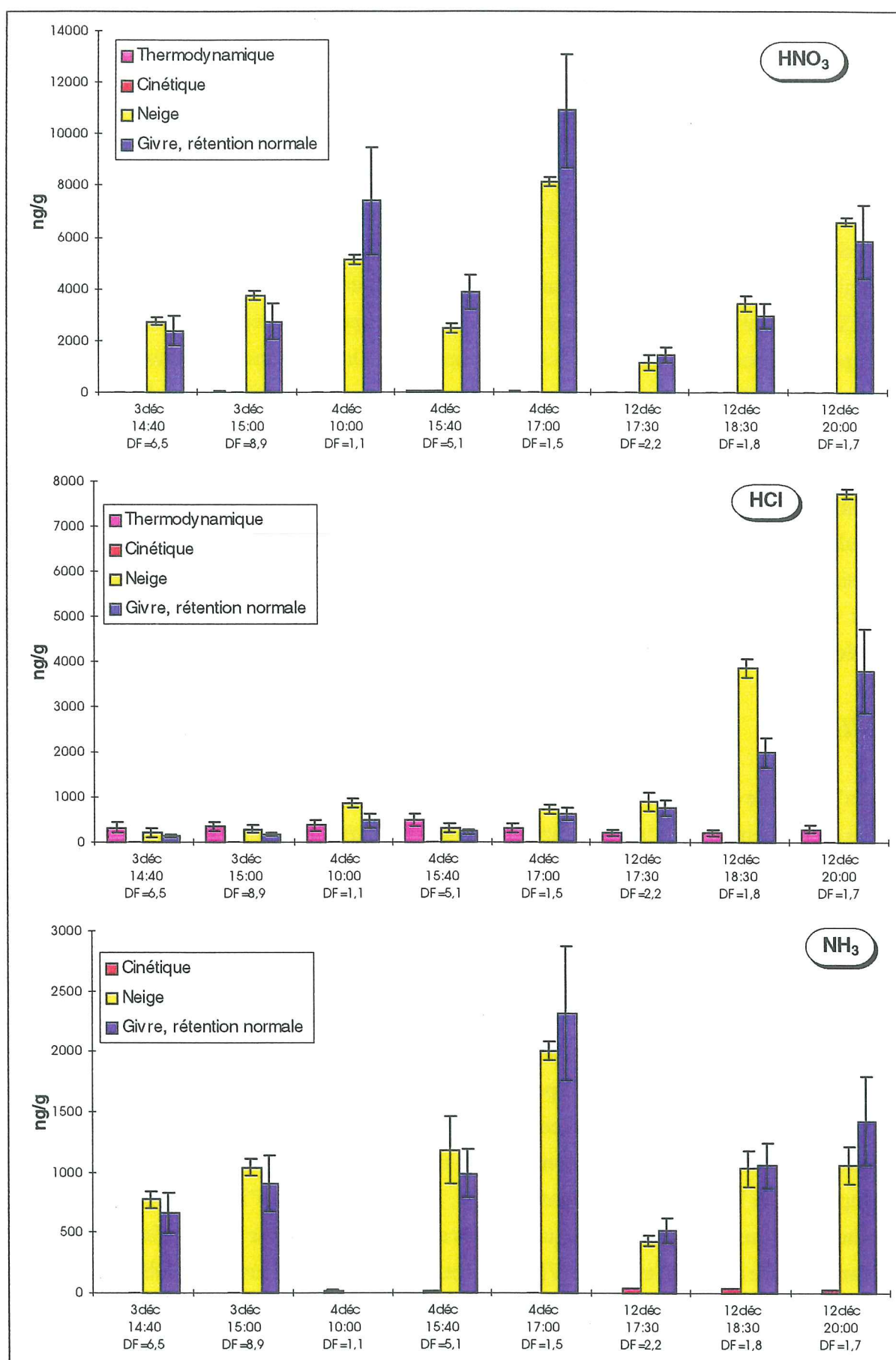


Figure VI.4. : Concentrations mesurées dans la neige et contributions calculées des différents mécanismes d'incorporation.

HCl

La contribution du givrage explique à elle seule la plus grande part des concentrations mesurées. Cependant, HCl est beaucoup plus soluble dans la glace que HNO_3 , de sorte que même avec une nette incorporation par le givrage, certaines neiges (3 décembre et 4 décembre 15:40 : les moins givrées) restent sous-saturées vis-à-vis de la phase gazeuse environnante. Dans 3 prélèvements (4 décembre 10:00 ; 12 décembre 18:30 et 20:00), il faut une source en plus du givrage pour expliquer les concentrations mesurées. Pour le premier, l'écart est inférieur à la solubilité de HCl : on peut envisager que cette source soit l'incorporation depuis la phase gazeuse. C'est impossible pour les 2 autres : l'écart est trop grand. On doit donc envisager ou une meilleure rétention de HCl dans le givre que dans l'impacteur ou une contribution de l'aérosol grossier. On ne connaît pas la composition chimique de l'aérosol grossier. Il est donc difficile de se prononcer. Ni l'aérosol interstitiel ni l'eau nuageuse ne montrent pendant ces prélèvements de grandes disparités entre chlore et nitrate, de sorte que cet écart important visible sur le chlore seulement signifierait que l'aérosol responsable de cet écart est très différent en composition de l'aérosol interstitiel et des gouttes. Une meilleure rétention dans le givre que dans l'impacteur est tout aussi difficile à admettre, étant donnés les arguments développés au paragraphe précédent.

 NH_3

Il n'y a pas de données disponibles sur la solubilité de l'ammoniac dans la glace. L'incorporation par co-condensation de la phase gazeuse avoisinante fournit une concentration négligeable devant les concentrations mesurées. Comme pour HNO_3 le givrage suffit à expliquer nos observations.

 SO_2

Contrairement aux acides forts et à l'ammoniac, il reste des quantités importantes (0.2 à $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$) de dioxyde gazeux dans l'air interstitiel. D'où l'importance prévue de l'incorporation par la cinétique de co-condensation. Cependant, la somme cette contribution et du givrage donne pour les cas du 3 décembre et du 4 décembre à 15:40 des concentrations nettement plus élevées que celles mesurées. Même si la contribution du givrage est surévaluée, la cinétique reste très supérieure à la concentration dans la neige. Il est possible que l'incorporation de SO_2 dans la glace soit limité non par la cinétique (cas des acides forts) mais par la mauvaise solubilité de SO_2 dans la glace (§VI.3.4. et Figure VI.4.), qui refléterait alors sa mauvaise solubilité dans l'eau. Ne connaissant pas la solubilité de SO_2 dans la glace, on ne peut conclure quant à l'éventuelle plus mauvaise rétention par le givre que par l'impacteur. En effet, si la solubilité est suffisamment élevée pour ne pas trop limiter la cinétique d'incorporation, alors le raisonnement précédent montre qu'il faut supposer que la contribution du givre est sur-estimée, et envisager une rétention

différente sur le givre et dans l'impacteur.

HCOOH et CH₃COOH

Pour les acides organiques, qui ont une solubilité dans l'eau intermédiaire entre celles de SO₂ et des acides forts, on trouve pour les concentrations dans la neige une situation intermédiaire : la somme du givrage et de la prévision par la cinétique est légèrement supérieure aux concentrations mesurées dans la neige. De plus, ils sont probablement plus sensibles que les acides forts à d'éventuels dégazages au moment des ruptures de surfusion car plus proches de l'équilibre de Henry dans les gouttelettes. Le manque de données physiques (solubilité et coefficient de diffusion dans la glace ainsi que coefficient de collage) concernant ces composés est particulièrement handicapant.

Borys et al. (1988) discutent de la même façon l'incorporation des aérosols dans un nuage mixte et concluent à la prépondérance du givrage des flocons comme mécanisme d'incorporation, au moins pour les espèces agissant comme noyaux de nucléation des gouttelettes d'eau. L'incorporation des gaz est plus nuancée.

Les composés très solubles dans l'eau (acides forts et ammoniac), qui présentent de très larges sous-saturations dans la phase aqueuse vis à vis du gaz environnant sont très bien retenus par le givre. De plus, déjà lessivés par les gouttelettes, ils sont très peu présents en phase gazeuse et ont donc un potentiel pour l'incorporation directe depuis la phase gazeuse limité. De ce fait, ils seront majoritairement incorporés dans la neige par givrage.

Les composés moins solubles dans l'eau (acides faibles) risquent plus de dégazer pendant le givrage. Les calculs effectués sont alors une valeur haute. De plus, leur solubilité dans la glace est inconnue ainsi que les coefficients de collage (acides carboxyliques) : l'incorporation depuis la phase gazeuse est donc mal évaluée, mais potentiellement importante (peu solubles dans l'eau, ces composés sont massivement présents en phase gazeuse). Pour ces composés donc, l'incorporation par le givrage n'est pas nécessairement prépondérante.

4 CONCLUSION.

Les mesures effectuées montrent qu'on peut utiliser les composés typiques des noyaux de condensation que sont les sulfates pour évaluer le taux de givrage des neiges collectées de manière suffisamment fiable pour étudier l'incorporation des acides depuis l'aérosol, le gaz et l'eau environnante.

Le givrage suffit pour rendre compte des teneurs de la neige en espèces étudiées. Pour les espèces dont on connaît la solubilité (HCl et HNO₃), on peut affirmer que l'importance du givrage entraîne une nette sur-saturation de la neige.

L'impacteur à brouillard se révèle adapté pour l'étude de la composition chimique du givre

naturel, au moins pour les acides forts. La conclusion pour le dioxyde de soufre dépend de la valeur de sa solubilité dans la glace. Il est cependant probable qu'elle soit plusieurs ordres de grandeur plus faible que celle des acides forts. La connaissance de ce paramètre est donc cruciale et le sera encore plus dans le cas de neiges très peu givrées (Groënland par exemple) pour lesquelles l'incorporation depuis la phase gazeuse peut dominer.

Les acides carboxyliques, comme SO_2 , sont encore massivement présents en phase gazeuse dans le nuage, et ont donc un potentiel important d'incorporation depuis la phase gazeuse. De plus, il est probable que la contribution du givrage calculée soit surestimée. Dans ce cas, la contribution de l'incorporation directe est potentiellement prépondérante.

Pour ces acides faibles, le manque de données physiques (solubilités et diffusions dans la glace ; coefficients de collage) est un problème important.

CONCLUSIONS et PERSPECTIVES

Cette étude in situ de nuages mixtes avait pour principal objectif d'obtenir une meilleure compréhension de l'incorporation des acides dans la phase solide. Nous avons porté une attention particulière aux trois mécanismes suivants : l'incorporation directe de gaz pendant la croissance du cristal par diffusion de vapeur, le givrage des flocons (transfert vers la glace d'une partie ou de la totalité des gaz initialement dissous dans les gouttelettes surfondues) et la captation dynamique d'aérosols par les cristaux.

La nécessité de collecter les différentes phases du nuage (eau surfondue, glace, air et aérosol interstitiels) en évitant les artefacts dus au givrage des gouttelettes d'eau nous a amené à séparer celles-ci en amont des systèmes de collecte de gaz et d'aérosols. Nous avons évalué les performances de ce séparateur pour la mesure de l'aérosol interstitiel : il permet la collecte de la fraction fine de l'aérosol (diamètre inférieur au micromètre) avec une efficacité de l'ordre de 55%.

Nous avons utilisé notre dispositif de collecte par impaction de l'eau surfondue pour tenter de mettre en évidence, lors du givrage, une réémission des gaz dissous dans l'eau. Le comportement des espèces est très variable : aucune réémission n'a été observée pour les acides forts (HCl et HNO_3), tandis qu'à l'inverse, 2% seulement du dioxyde de soufre sont retenus dans le givre. On ne peut exclure que les acides organiques (acétique en particulier) soient aussi partiellement réémis vers l'atmosphère lors du givrage. Des arguments expérimentaux et théoriques laissent penser que les concentrations mesurées dans la glace collectée dans l'impacteur représentent une limite supérieure des concentrations effectivement présentes dans le givre formé naturellement sur les flocons.

Nous avons utilisé notre dispositif de collecte dans des stratus présents au Puy de Dôme en hiver après le passage de fronts froids sur l'ouest de l'Europe. Afin de permettre une discussion détaillée de nos analyses chimiques, celles-ci étaient couplées à une caractérisation physique du nuage, indispensable à une analyse détaillée des transferts de masse.

Les données ainsi obtenues ont d'abord permis de discuter l'équilibre de solubilisation des gaz dans les gouttelettes d'eau surfondue. L'équilibre de Henry n'est pas atteint, les composés les plus solubles (acides forts et ammoniac) étant ceux qui présentent les plus fortes sous-saturation de la phase liquide. L'importance du déséquilibre, caractérisée par un coefficient de saturation est bien corrélée au pH. Une évaluation théorique des écarts dus aux seules limitations de transfert de masse montre que ce mécanisme n'explique les écarts observés que si on considère des valeurs extrêmes des coefficients de collage et des temps de vie des gouttes au sein du nuage. Cependant, si cette théorie permet de reproduire la tendance générale des écarts observés (plus grands à pH élevés), elle ne reproduit pas la forme de la dépendance au pH observée. La réactivité de nos composés en phase aqueuse n'ayant pas été considérée, il est possible que l'explication des écarts supplémentaires lui soit imputable.

A partir des données recueillies dans les nuages mixtes, nous avons pu discuter les concentrations observées dans la neige en terme de mécanismes d'incorporation des gaz acides. Les caractéristiques physiques du nuage (granulométrie et concentration en cristaux de glace et en eau liquide), mesurées en parallèle de nos prélèvements permettent l'évaluation des taux de givrage et de captation dynamique de l'aérosol. Ces calculs indiquent que la captation dynamique de l'aérosol par les cristaux a un effet négligeable sur les teneurs observées. Les concentrations en ions majeurs caractéristiques des noyaux de condensation (sulfate et ammonium) comparées dans la neige et dans l'eau des gouttelettes surfondues nous ont permis d'évaluer directement le taux de givrage des chutes de neige collectées. Cette évaluation directe et le calcul à partir des données de physique du nuage sont globalement en bon accord, ce qui ouvre la possibilité d'utiliser les données microphysiques et chimiques recueillies afin de contraindre les modèles couplés de chimie et de dynamique du nuage.

La contribution de l'aérosol se révélant négligeable, la composition chimique de la neige au sortir du nuage est due seulement au givrage et à l'incorporation directe de traces gazeuses. Ces 2 contributions ont été comparée pour les acides faibles (dioxyde de soufre, acides acétique et formique), les acides forts (acides chlorhydrique et nitrique) et l'ammoniac. Pour des taux de givrage de 10 à 50%, l'importance relative des 2 mécanismes dépend de la solubilité dans l'eau des composés. Les acides forts et l'ammoniac, très solubles dans l'eau sont essentiellement incorporés avec le givre : ils sont très concentrés dans l'eau et de fait, leurs très faibles concentrations en phase gazeuse rend leur incorporation pendant la croissance du cristal à partir du gaz négligeable. Les acides faibles, à cause de leur plus faible solubilité dans l'eau sont essentiellement présents en phase gazeuse. Ici, le potentiel d'incorporation par les deux mécanismes concurrents (givrage et incorporation directe) est du même ordre de grandeur mais la somme de ces deux contributions excède souvent les concentrations observées dans le flocon. L'un au moins des 2 mécanismes est donc surévalué dans l'état actuel de nos connaissances ; leur évaluation correcte passe par une meilleure connaissance de certaines données physiques pour ces acides faibles (coefficients de collage sur la glace, solubilité et diffusion dans la glace).

Perspectives

L'évaluation des différentes contributions aux concentrations mesurées dans la neige n'aurait pas été possible sans une connaissance précise de la microphysique du nuage. Il est donc souhaitable de continuer ce type d'investigations associant mesure chimique des différentes phases et caractérisation physique du nuage. Ce type de données, sur des intervalles de temps plus longs peut être utilisé pour contraindre les modèles de chimie du nuage. Ceci a déjà débuté au LaMP, malgré le faible volume de données disponibles.

Ceci suppose cependant que soit surmonté le problème résiduel de la collecte des gouttelettes d'eau surfondue. L'utilisation d'un CVI (Counterflow Virtual Impactor) est une possibilité ; elle présente l'inconvénient de ne pas séparer les gouttes d'eau et les cristaux, du moins dans sa configuration actuelle. Une autre possibilité, plus simple et moins coûteuse réside dans l'adaptation de l'impacteur utilisé. En remplaçant la tige d'impaction par un godet contenant de l'eau ultrapure, les gouttelettes collectées ne pourraient geler à l'impaction. Le gel de l'eau peut être empêché par l'ajout de méthanol ou d'un système de chauffage. La détermination de la concentration dans le brouillard sera alors fonction de la précision avec laquelle on connaîtra la masse d'eau ultrapure ajoutée au système, c'est-à-dire de la façon dont on en maîtrisera l'évaporation, par exemple par ajout d'un film de surfactant la limitant.

La rétention des gaz lors du givrage des gouttes restent mal connus ainsi que les facteurs qui la contrôlent. Nous avons émis un certain nombre d'hypothèses à ce sujet : les gaz sont d'autant mieux retenus que les gouttelettes sont au départ sous-saturées en gaz par rapport à l'atmosphère environnante ; une fois piégés dans le solide (sursaturé), leur dégazage peut se faire par diffusion dans le solide jusqu'à ce qu'une nouvelle couche de givre soit formée. Ces hypothèses demandent à être vérifiées par des expérimentations en laboratoire : étude du givrage sur une couche unique de gouttelettes, puis de couches superposées à une vitesse connue pour quantifier l'influence de ce paramètre.

Notre étude n'a concerné que les composés acides. Associée aux études précédentes ayant porté sur H_2O_2 , ces études demandent à être rapidement étendues à des composés clés comme le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, l'acétone et autres composés carbonylés afin de mieux appréhender le rôle des nuages mixtes sur la capacité oxydante de l'atmosphère aux moyennes latitudes.

Annexe 1

Conversions d'unités.

notations

- P, T Pression et température ambiante (respectivement en Pa et K dans toute cette annexe).
 P_0 , T_0 Pression et température standards (101300 Pa et 273 K)
 R, R' Constante des gaz parfait : $R = 8.31 \text{ Pa.m}^3/\text{K.mol}$; $R' = 0.082 \text{ l.atm/K.mol}$.
 M Masse molaire (exprimée en g/mol dans toute cette annexe)
 N Nombre d'Avogadro : $N = 6.02 \cdot 10^{23} \text{ molécules / mol}$.

Concentrations des gaz dans l'air.

Le tableau ci dessous rassemble les principales conversions entre unités couramment utilisées. Dans chaque case du tableau est indiqué le multiplicateur à appliquer à la grandeur exprimée dans l'unité titre de la ligne pour la convertir dans l'unité titre de la colonne. On remarquera que le choix d'utiliser ici R impose les unités pour P (Pa) et pour les volumes (m^3). Cependant, il faut aussi noter que la quantité qui apparaît dans les conversions est en fait RT/P , c'est-à-dire le volume molaire. Le choix de R' correspond alors à des pressions en atmosphères et des volumes molaires en litres.

	fraction molaire (pptv)	Pression partielle (Pa)	Concentration (ng/m^3 STP)	Concentration (molécules/ cm^3)
fraction molaire (pptv)	1	$P / 10^{12}$	$M / 22.4$	$6 \cdot 10^5 P/RT$
Pression partielle (Pa)	$10^{12} / P$	1	$10^9 M/P \times P_0/RT_0$	$/RT \times 6 \cdot 10^{17}$
Concentration (ng/m^3 STP)	$10^3/M \times RT_0/P_0$	$P \times 2.24 \cdot 10^{-11}/M$	1	$10^{-15} \times N/M \times T_0/T \times P/P_0$
Concentration (molécules/ cm^3)	$10^{18}/N \times RT/P$	$P \times 10^6/N \times RT/P$	$10^{15} \times M/N \times T/T_0 \times P_0/P$	1

Comparaisons entre concentrations dans l'air et dans l'eau

Souvent, on exprime toutes les concentrations en unités de matière par volume d'air. La conversion des concentrations gazeuses se fait selon le tableau précédent ; les concentrations aqueuses sont multipliées par le contenu en eau du nuage (LWC) :

$$[X]_{(\text{mol/l})} \frac{\text{LWC}_{(\text{g/l})}}{\rho_{\text{eau}} (\text{g/l})} = C_{\text{air}(\text{mol/l d'air})}^X$$

Annexe 2

Erreurs analytiques.

1 GÉNÉRALITÉS.

D'une manière générale, si une grandeur f dépend de 3 grandeurs x , y , et z , et de ces grandeurs seulement on déduit l'erreur sur f des erreurs commises sur x , y et z par :

$$\Delta f = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial x} \Delta x\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \Delta y\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial z} \Delta z\right)^2}$$

Nous allons maintenant détailler pour les chambres à brouillard la dépendance de la mesure à divers paramètres et estimer l'erreur commise. Les calculs et raisonnement pour les autres prélèvements étant strictement analogues, ils ne sont pas détaillés.

2 CHAMBRES À BROUILLARD.

notations :

m_{eau}	masse d'eau recueillie dans la chambre.
M_{net}	masse nette (i.e. corrigée des blancs) recueillie dans les 2 chambres à brouillard.
M_{blc}	masse moyenne du blanc pour l'espèce considérée.
$V_{\text{brut}}, V_{\text{STP}}$	volume pompé réel, volume pompé ramené à 0°C et 1 atm.
C_{air}	concentration dans l'air (en ng/m ³).
C	concentration dans l'eau (ppb).
P, T	Pression, température.
P_{flux}, DP	Pression réelle dans le système de mesure ; dépression par rapport à l'atmosphère.

2.1 Erreur de mesure.

La concentration atmosphérique est déduite des concentrations mesurées dans l'eau des chambres par l'expression suivante :

$$C_{\text{air}} = \frac{M_{\text{net}}}{V_{\text{STP}}}$$

D'où l'erreur commise :

$$\left(\frac{\Delta C_{\text{air}}}{C_{\text{air}}}\right)^2 = \left(\frac{\Delta M_{\text{net}}}{M_{\text{net}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{\text{STP}}}{V_{\text{STP}}}\right)^2$$

La pression dans l'écoulement d'air est mesurée par un manomètre différentiel donnant l'écart à la pression atmosphérique, le volume ramené aux conditions standard est donc :

$$V_{\text{STP}} = V_{\text{brut}} \frac{P - DP}{P_0} \frac{T_0}{T}$$

D'où l'erreur sur le volume corrigé :

$$\left(\frac{\Delta V_{\text{STP}}}{V_{\text{STP}}}\right)^2 = \left(\frac{\Delta V_{\text{brut}}}{V_{\text{brut}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta T}{T}\right)^2 + \left(\frac{\Delta P}{P - DP}\right)^2 + \left(\frac{\Delta DP}{P - DP}\right)^2$$

La précision des compteurs volumétriques utilisés est 1%.

La température n'est pas mesurée dans l'écoulement mais à l'extérieur et dans la caisse isolante, de telle sorte que la température dans l'écoulement n'est connue qu'à quelques degrés près. On évalue l'erreur commise à 3%.

La pression atmosphérique varie peu en 1 heure de prélèvement. Le terme en ΔP est donc négligeable. Il n'en est pas de même pour la dépression mesurée par le manomètre différentiel ; elle est peu stable au cours d'une mesure. Typiquement, elle varie d'environ 30 mbar pour les prélèvements faits entre le 2 et le 5 décembre et 10 mbar les 12 et 13 décembre.

On trouve en définitive pour l'erreur commise sur le volume :

8% pour la période du 1 au 5 décembre et 3% pour les 12 et 13 décembre.

La masse nette dans le piège est évaluée par :

$$M_{\text{net}} = C_1 m_{\text{eau},1} + C_2 m_{\text{eau},2} - 2M_{\text{blc}}$$

D'où l'erreur commise :

$$\Delta M_{\text{net}}^2 = (m_{\text{eau},1}^2 + m_{\text{eau},2}^2) \Delta C^2 + (C_1^2 + C_2^2) \Delta m_{\text{eau}}^2 + 2\Delta M_{\text{blc}}^2$$

Dans cette expression, ΔM_{blc} représente la variabilité des blancs de prélèvement effectués sur le terrain et varie d'espèce à espèce (on se reportera au chapitre 2 pour des grandeurs typiques).

Δm_{eau} est l'erreur commise sur la mesure de la masse d'eau collectée dans les chambres. La balance utilisée étant précise au dixième de milligramme, cette erreur est négligeable.

ΔC est l'erreur commise dans la mesure par chromatographie (voir §3).

Le total de ces erreurs varient pour nos prélèvements entre 10 et 30%.

2.2 Limites de détection.

Le facteur limitant la détection est en général le blanc de prélèvement. Une mesure n'est

significative que si elle est nettement supérieure à la variabilité naturelle des blancs. On prend :

$$ld = \frac{2 \Delta M_{blc}}{V_{STP}}$$

On se reportera au chapitre 2 pour des valeurs typiques de ces limites de détection.

2.3 Erreur en chromatographie.

Un étalonnage en chromatographie est donné par la droite de régression linéaire dans un ensemble de n standards de concentration connue. Cette droite liant la surface du pic à la concentration de l'échantillon à une pente p . L'erreur e associée à cet étalonnage s'obtient au seuil de confiance α (tous nos calculs sont effectués pour $\alpha = 10\%$) par :

$$e = \frac{t_{1-\alpha/2}^{n-2} S_s}{p}$$

où t est le coefficient de la loi de Student à $n-2$ degrés de liberté et S_s la variance totale du pic :

$$S_s^2 = \frac{n+1}{n(n-1)} \sum (S_i - S_i^*)^2$$

$S_i - S_i^*$ étant la différence entre les surfaces mesurée d'un pic et calculée par la régression pour un échantillon de concentration C_i connue de la régression linéaire.

Nombre de degrés de liberté	$\alpha = 0.10$	$\alpha = 0.05$	$\alpha = 0.02$
1	6.314	12.706	31.821
2	2.920	4.303	6.965
3	2.353	3.182	4.541
4	2.132	2.776	3.747
5	2.015	2.571	3.365
6	1.943	2.447	3.143
7	1.895	2.365	2.998
8	1.860	2.306	2.896
9	1.833	2.262	2.821
10	1.812	2.228	2.764

Tableau A2.1 : Extrait d'une table de distribution de t (loi de Student-Fisher).

Annexe 3

Eléments de fonctionnement de l'impacteur à brouillard

Notations

$m_{collecte}$	masse de givre collectée dans l'impacteur.
Δt	durée de la collecte
h	épaisseur d'une couche de dépôt
l	largeur de la tige d'impaction
q_c	quantité de chaleur perdue par convection par le dépôt de glace
q_l	quantité de chaleur gagnée par le dépôt par flux de chaleur latente
q_{th}	quantité de chaleur perdue par conduction dans le dépôt de glace
$S_{dépôt}$	surface moyenne sur laquelle se déposent les gouttes.
S	facteur d'étalement des gouttes à l'impact
a_{eff}	diamètre moyen des gouttelettes collectées.
$T_{support}$	Température du support d'impaction
T_{air}	Température ambiante ; $\theta = T_{support} - T_{air}$
Re	Nombre de Reynolds dans l'impacteur $Re=7752$

1 TEMPÉRATURE DU SUPPORT.

Elle est supérieure à la température ambiante à cause du flux de chaleur provenant du gel des gouttelettes impactées. Elle peut être évaluée par un bilan thermique (Macklin, 1969) auquel il faut ajouter le flux de chaleur perdu par conduction dans la glace du support.

bilan thermique : $q_l = q_c + q_{th}$. Or on a :

$$q_l = \dot{m} (L_f - C_{glace} \theta)$$

Où le terme $C_{glace} \theta$ traduit le réchauffement de la glace formée jusqu'à la température du support.

$$q_c = 0.24 Re^{0.6} \frac{S_{dépôt}}{l} k_{air} \theta = 52 \frac{S_{dépôt}}{l} k_{air} \theta$$

$$q_{th} = k_{glace} S_{dépôt} \frac{dT}{dx} \approx k_{glace} \frac{S_{dépôt}}{l} \theta \approx 0.5 q_c$$

Ce bilan conduit à θ d'où

$$T_{\text{support}} = T_{\text{air}} + \frac{L_f}{\frac{70 k_{\text{air}} S_{\text{dépôt}}}{1 \text{ m}} + C_{\text{glace}}} = T_{\text{air}} + \frac{161}{1 + \frac{8}{\dot{m}_{(\text{mg/s})}}}$$

Dans les calculs, on prend pour surface moyenne du dépôt $S_{\text{dépôt}} = 25 \text{ cm}^2$; $k_{\text{air}} = 0.0246 \text{ W/mK}$; $C_{\text{glace}} = 2 \text{ J/gK}$; $l = 1 \text{ cm}$.

Quand les températures ainsi calculées sont positives, cela correspond à une croissance humide dans laquelle subsiste en permanence un film liquide à la surface de l'échantillon en formation. Cela correspond bien aux cas notés sur le terrain où l'échantillon formé était très transparent.

2 TEMPS DE RECOUVREMENT DANS L'IMPACTEUR.

C'est le temps au bout duquel une couche de givre formée par impaction est recouverte par une nouvelle couche de glace. Ce calcul est fait selon la méthode exposée par Snider et al. (1992).

$$\tau_{\text{recouvrement}} = \frac{S_{\text{dépôt}} h \rho_{\text{eau}}}{m / \Delta t}$$

Reste à déterminer h , les autres données étant connues.

Les gouttes s'impactent à vitesse élevée ($\sim 10 \text{ m/s}$) de sorte qu'elles s'écrasent sur le support. Si on suppose qu'une fois écrasées, leur forme est proche de celle d'un cylindre, alors

$$h = \frac{\text{volume moyen d'une goutte}}{\text{surface moyenne d'une goutte impactée}}$$

Appelons S le facteur d'étalement :

$$S = \frac{\text{diamètre après impact}}{\text{diamètre avant impact}}$$

On a alors

$$h = \frac{2 a_{\text{eff}}}{3 S^2}$$

et pour le temps de recouvrement :

$$\tau_{\text{recouvrement}} = \frac{2 \Delta t S_{\text{support}} a_{\text{eff}} \rho_{\text{eau}}}{3 m S^2}$$

Macklin et al (1969) ont mesuré S à différentes vitesses et différentes températures du support. Pour une vitesse de 10 m/s , on obtient en interpolant leurs données :

$$S = 3.678 + 0.2861 T_{\text{support}}(^{\circ}\text{C}) + 0.0086 T_{\text{support}}(^{\circ}\text{C})^2$$

La température du support variant assez peu, le temps de recouvrement dépend ici principalement du taux de croissance de l'échantillon approché par $m/\Delta t$, qui est lui-même, le débit de pompage dans l'impacteur étant fixé, essentiellement proportionnel au contenu en eau liquide du nuage.

Ce calcul donne pour l'ensemble des cas des temps de recouvrement très courts, inférieurs à la seconde ($3 \cdot 10^{-4}$ à $2 \cdot 10^{-2}$ s).

Annexe 4

Évaluation théorique du taux de givrage et de lessivage de l'aérosol.

Notations :

Δt	durée d'un prélèvement de neige
$\tau(D)$	temps de chute d'un cristal de diamètre D
τ_i	temps de vie moyen d'un cristal de diamètre D_i (canal i de la sonde 2D-C)
τ'_i	temps mis par un cristal pour croître du diamètre D_{i-1} au diamètre D_i
i, j	indices des canaux de mesure de la sonde 2D-C (diamètre des cristaux de glace).
a	diamètre de l'aérosol ou de la goutte interceptée
$A(D), A_i$	aire projetée sur l'horizontale d'un cristal resp. de diamètre D , mesuré dans le canal i du 2D-C
C_{aer}	concentration massique d'aérosols ; spectre : $C_{aer} = \int_0^\infty C(a) da$
N_{ice}	concentration de cristaux du nuage ; spectre : $N_{ice} = \int_0^\infty N(D) dD$
N_i	concentration de cristaux mesurée dans le i^o canal de la sonde 2D-C
D	diamètre du cristal de glace
D_i	diamètre moyen du i^o canal de mesure de la sonde 2D-C
$m_{aer}(D)$	masse d'aérosol collectée par un cristal de diamètre D
$m_{givre}(D)$	masse de givre collectée par un cristal de diamètre D
$E(a, D)$	efficacité de collecte d'un aérosol de diamètre a par un cristal de diamètre D
$E_a(D), E_{a,i}$	efficacité moyennée de collecte des aérosols par resp. un cristal de diamètre D , un cristal du canal i de la sonde 2D-C.
LWC	contenu en eau liquide du nuage de spectre $LWC = \int_0^\infty f(a) da$
$m(D), m_i$	masse d'un cristal resp. de diamètre D et mesuré dans le canal i du 2D-C
R_{givre}	Taux de givrage
S_{col}	surface de l'appareil de collecte de la neige
$V_\infty(D), V_{\infty, i}$	vitesse terminale d'un cristal resp. de diamètre D , mesuré dans le canal i du 2D-C
K	coefficient de lessivage de l'aérosol ; vérifie $[X]_{neige} = K C_{aer}^X$

1 CAPTATION DYNAMIQUE DE L'AÉROSOL.

1.1 Expression générale de la masse d'aérosol dans la neige.

Dans la neige collectée, la concentration C due à l'aérosol interstitiel peut s'écrire :

$$C = \frac{\text{masse d'aérosol collecté par la neige pendant sa chute}}{\text{masse de neige collectée}}$$

Or une collecte de neige est avant tout l'interception par une surface S_{col} pendant un temps Δt d'un flux de cristaux de diamètre variée chutant à leur vitesse terminale : on récupère dans une gamelle la neige qui tombe.

La neige correspond au contenu en glace du nuage, mesuré dans la soufflerie. On connaît la concentration en cristaux N_{ice} , ainsi que sa répartition en taille $N(D)$ (donnée par la sonde 2D-C).

Pour un diamètre donné, le flux vertical de cristaux (en nombre) est :

$$N(D) V_{\infty}(D)$$

D'où, pour l'ensemble du spectre en taille la masse de neige collectée :

$$\Delta t S_{\text{col}} \int_0^{\infty} N(D) m(D) V_{\infty}(D) dD$$

et la masse d'aérosol collectée :

$$\Delta t S_{\text{col}} \int_0^{\infty} N(D) m_{\text{aer}}(D) V_{\infty}(D) dD$$

où $m_{\text{aer}}(D)$ est la masse d'aérosol collectée par un cristal de diamètre D pendant sa chute. On calcule ces intégrales par sommation sur les classes de mesure du 2D-C (celui-ci nous donne la concentration en cristaux pour des classes de 50 à 750 microns tous les 25 microns plus 4 classes de 1000 à 2000 μm). Soit, en nommant D_i le diamètre de chacune de ces classes :

$$C = \frac{\sum_i N_i m_{\text{aer}}(D_i) V_{\infty,i}}{\sum_i N_i m(D_i) V_{\infty,i}}$$

Reste à évaluer $m_{\text{aer}}(D_i)$ et exprimer les autres termes en fonction de D_i

1.2 Masse d'aérosol collectée par un cristal de diamètre D : $m_{\text{aer}}(D)$.

1.2.1 Représentation de l'aérosol.

L'aérosol est représenté a priori par un spectre en taille de sa concentration massique :

$$C_{\text{aer}} = \int_0^{\infty} C(a) da \quad (C_{\text{aer}} \text{ en masse par volume d'air})$$

1.2.2 Dimension des cristaux de glace dans l'atmosphère.

Nombre d'observation de cristaux individuels ont abouti à des relations empiriques entre la dimension maximale du cristal (D), sa masse, sa vitesse de chute ou sa surface. Ces relations sont de la forme $k D^b$ et obtenues par régression linéaire sur des nuages de points expérimentaux (Locatelli et Hobbs, 1974). Elles sont très approximatives et dépendent de la forme du cristal. On fait l'hypothèse, à contrôler in fine, que nos cristaux sont peu givrés. Dans ce cas (Gayet, communication personnelle) :

$$V_{\infty}(D) = 1.6834 D^{0.217} \text{ où } V_{\infty} \text{ en m/s et } D \text{ en m.}$$

$$A(D) = 0.6495 D^2$$

$$m(D) = 0.3584 D^{2.2} \quad \text{où } m \text{ en kg et } D \text{ en m.}$$

1.2.3 Efficacité de collecte $E(a,D)$.

Définition.

Elle est définie pour un diamètre D du cristal et un diamètre a de l'aérosol (ou de la goutte) intercepté. Comme les filets d'air contournent en partie l'obstacle qu'est le cristal dans sa chute, celui-ci balaie une surface réelle plus petite que sa surface projetée $A(D)$. Pour un aérosol de diamètre a , la surface dans laquelle le cristal collecte effectivement est $E(a,D) A(D)$ (figure A5.1.). Cela revient à dire que quand un cristal balaie un volume réel Vol , il collecte tous les aérosols de diamètre a présents dans un volume $E(a,D) Vol$. Donc il collecte une masse :

$$\int_0^{\infty} E(a,D) Vol C(a) da$$

Expression analytique

On ne considère que la collecte par interception. Ce mécanisme est largement prépondérant dans la gamme 0.1 à 4 μm de diamètre (Chaumerliac, 1984). Une valeur expérimentale a été mesurée par Hong et Lamb (1992) dans le cas de cristaux de diamètres variés inférieurs à 300 μm :

$$E_a(D) = E_{exp} = 0.006$$

Nos mesures révèlent des cristaux beaucoup plus grands : cette valeur n'est peut-être pas la mieux adaptée à nos mesures. Une expression de la collecte par interception est également

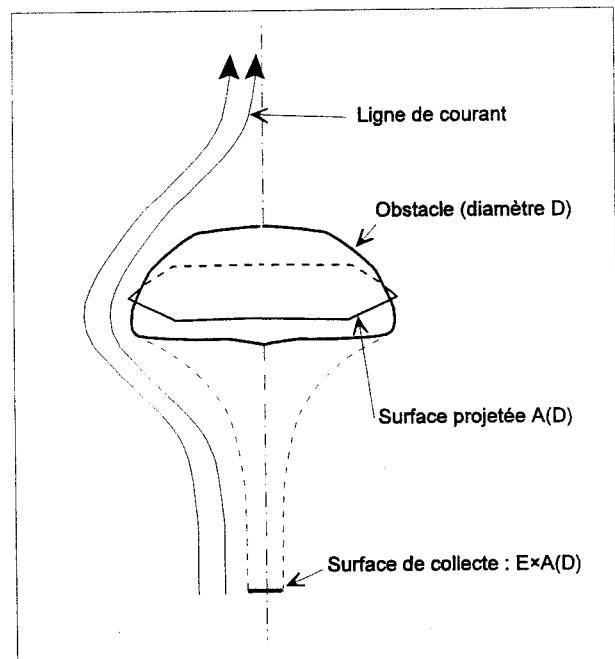


Figure A4.1. : Illustration de la définition de l'efficacité de collecte.

donnée par Fuchs (1964) :

$$E(a,D) = 3a/D$$

On ne dispose pas d'une mesure de la répartition en taille de la concentration d'aérosol, donc la dépendance en a de E n'est pas traitable. On peut conserver la dépendance en D et prendre alors

$$E_a(D) = 3a_0/D \text{ où } a_0 = 2\mu\text{m}$$

On notera que dans le cas de l'aérosol qui nous intéresse (fraction submicronique), cette expression est plus grande que celle dépendant de a .

En définitive, pour un cristal de diamètre D , chutant à sa vitesse terminale $V_\infty(D)$ le taux de croissance par collecte d'aérosol est :

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{\text{aérosol}} = \int_0^\infty E_a(D) A(D) V_\infty(D) C(a) da = E_a(D) A(D) V_\infty(D) C_{\text{acr}}$$

Dans la suite, on effectue les calculs avec les 2 expressions de l'efficacité.

1.2.4 Histoire du cristal ; temps de vie $\tau(D)$.

La pression de vapeur saturante de l'eau est plus élevée au-dessus de l'eau que de la glace, de sorte que dans un nuage mixte, les gouttelettes ont tendance à s'évaporer au profit des cristaux (effet Bergeron). Notre point de collecte étant situé dans le nuage, la neige récupérée est formée de flocons qui ont chuté dans un environnement toujours sur-saturé en eau par rapport à la glace. Donc nos cristaux croissent régulièrement pendant leur chute à travers le nuage.

A une température de -8°C et à une pression de 850mbar, (Pruppacher et Klett, 1997) donnent :

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{\text{diffusion}} = 3.2 \cdot 10^{-8} \text{ g/s}$$

Ce taux de croissance est sous-estimé. Premièrement, on néglige ici la croissance par accréition de gouttelettes d'eau (hypothèse des cristaux peu givrés). Deuxièmement, les cristaux chutant dans le nuage, ils viennent a priori de zones où la pression et la température sont plus basses, donc le taux de croissance plus élevé.

On en déduit un ordre de grandeur du temps de chute (qui est aussi son temps de croissance) d'un cristal de diamètre D :

$$\tau(D) = m(D) / \left(\frac{dm}{dt}\right)_{\text{diffusion}} = 1.12 \cdot 10^{10} D^{2.2} \text{ où } D \text{ en m et } \tau(D) \text{ en s.}$$

1.2.5 Expression de $m_{\text{acr}}(D)$.

La masse d'aérosol collectée par un cristal de diamètre D_i pendant son temps de vie τ_i s'écrit :

$$m_{\text{acr}}(D_i) = \int_0^{\tau_i} \left(\frac{dm}{dt}\right)_{\text{aérosol}} dt = C_{\text{acr}} \int_0^{\tau_i} E_a(D) A(D) V_\infty(D) dt$$

Le cristal croît pendant sa chute, donc la dépendance en D de l'intégrande est une dépendance

en t. Pour calculer cette intégrale, on découpe l'intervalle $[0, \tau_i]$ en tronçons $[\tau_{j-1}, \tau_j]$ pour j variant de 1 à i. En posant

$$\tau'_j = \tau_j - \tau_{j-1}$$

on a :

$$m_{\text{aer}}(D_i) = C_{\text{aer}} \sum_{j=1}^i E_{a,j} A_j V_{\infty,j} \tau'_j$$

d'où la concentration en impuretés due à l'aérosol fin dans une collecte de neige :

$$[X]_{\text{aérosol}} = \frac{\sum_i \sum_{j=1}^i N_i V_{\infty,i} V_{\infty,j} \tau'_j A_j E_{a,j}}{\sum_i N_i m_i V_{\infty,i}} C_{\text{aer}}^X = K C_{\text{aer}}^X$$

Dans cette expression, les N_i sont mesurés dans la soufflerie par la sonde 2D-C, les C_{aer} sont mesurés sur nos filtres interstitiels, les autres expressions sont paramétrées en fonction de D_i .

		3 déc. 14:40	3 déc. 15:00	4 déc. 15:40	4 déc. 17:00
K ($10^{-3} \text{ m}^3/\text{g}$)	$E = 0.006$	1.9	2.2	1.1	2.8
	$E = 6/D_{(\mu\text{m})}$	2.8	3.2	1.8	3.9
Contamination	maximale (%)	0.3	0.5	0.1	0.3
	espèce	sulfate	calcium	sulfate	sulfate

Tableau A4.1 : Contribution de l'aérosol fin ($< 1 \mu\text{m}$) aux concentrations dans la neige.

La contribution de l'incorporation d'aérosol par captation dynamique à la concentration dans la neige en espèces soluble est donc négligeable.

2 GIVRAGE DES FLOCONS.

2.1 Taux de givrage.

On cherche à déterminer la fraction de masse de la neige collectée qui correspond à la croissance des cristaux par givrage. C'est-à-dire :

$$R_{\text{givre}} = \frac{\text{masse d'eau collectée par la neige pendant sa chute}}{\text{masse de neige}}$$

ce qui est strictement analogue à l'expression de départ du calcul de K, d'où

$$R_{\text{givre}} = \frac{\int_0^\infty N m_{\text{givre}} V_\infty dD}{\int_0^\infty N m V_\infty dD}$$

Le calcul de m_{givre} se déduit directement de celui de m_{aer} :

$$m_{\text{givre}}(D) = \tau(D) V_{\infty}(D) A(D) \int_0^{\infty} E(a,D) \text{LWC} f(a) da$$

Contrairement à l'aérosol, on est obligé de prendre en compte la dépendance en a de l'efficacité de collecte, celle-ci variant trop le long du spectre en taille des gouttes qui s'étale couramment de 5 à 40 microns (cf figure A4.2.). La paramétrisation choisie pour l'efficacité de collecte correspond à des cristaux hexagonaux : c'est ce type de cristaux qui fut majoritairement observés les 3 et 4 décembre. De manière à simplifier les calculs, chaque courbe de la figure A4.2. est assimilée à 2 rectangles : on approche la collecte par un cristal de diamètre donné par une efficacité constante avant un premier rayon critique et une seconde efficacité constante de ce rayon à un second. On interpole ensuite les efficacités ainsi moyennées et les rayons critiques pour les diamètres de cristaux correspondant aux différentes classes de mesure du 2D. Un cristal de diamètre D donné collecte les gouttes de diamètre compris entre 0 et $a_{\min}(D)$ avec une efficacité $E_1(D)$ et entre $a_{\min}(D)$ et $a_{\max}(D)$ avec une efficacité moyenne $E_2(D)$ (tableau A4.2.) :

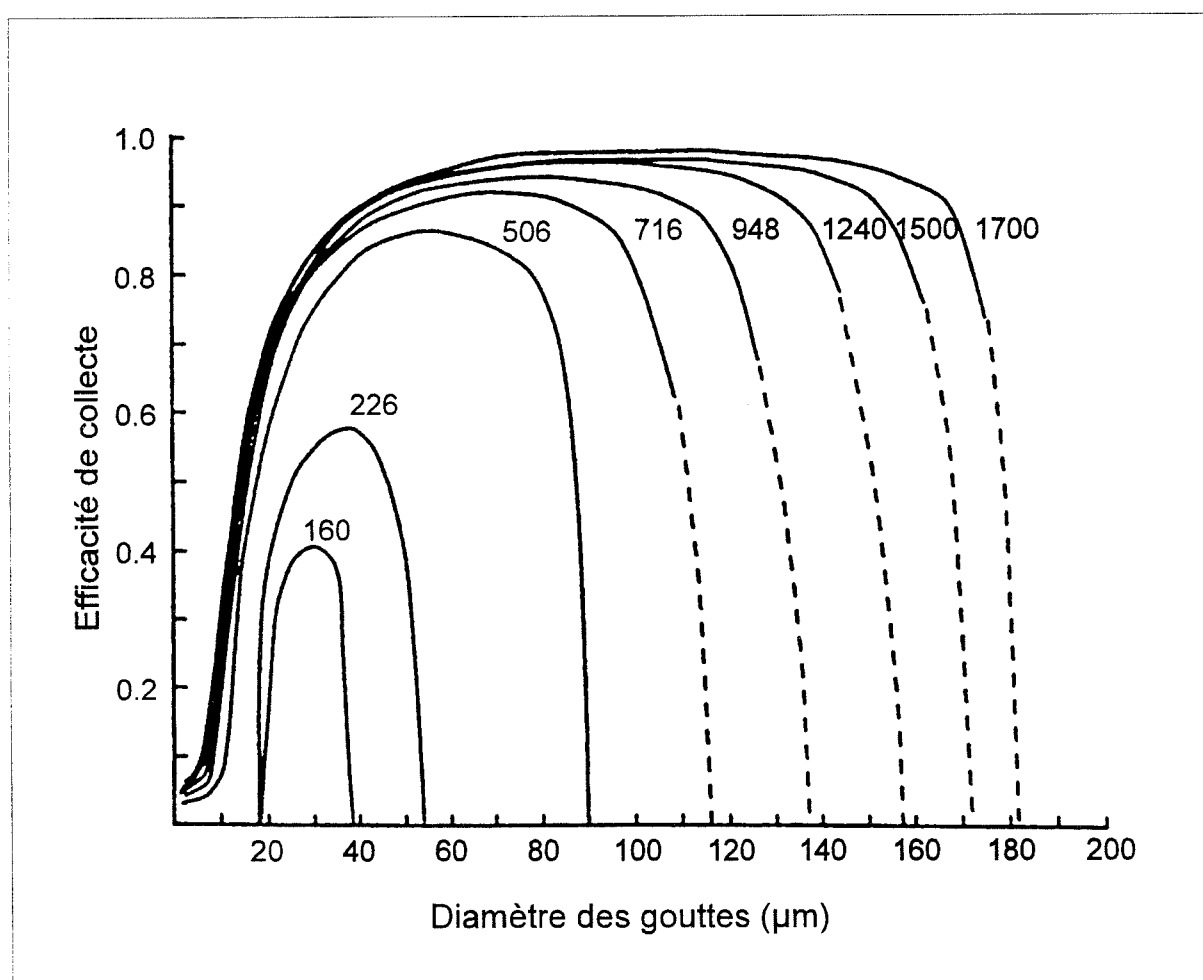


Figure A4.2. : Efficacité théorique de collecte des gouttelettes par des cristaux de glace hexagonaux et approximation utilisée pour le calcul des taux de givrage. Le diamètre des cristaux est indiqué en μm sur chaque courbe (d'après Pruppacher et Klett, 1997).

$$m_{\text{givre}}(D_i) = \sum_{j=1}^i \tau(D_j) V_{\infty}(D_j) A(D_j) I(D_j) \text{LWC}$$

$$\text{où } I(D_j) = \int_0^{d_{\max}(D_j)} f(a) E(a, D_j) da$$

Diamètre du cristal (μm)	E2	d_{\min} (μm)	d_{\max} (μm)	E1
160	0,34	18,02	37,84	0
226,5	0,51	18,02	53,15	0
506,5	0,75	9,01	89,19	0,037
716,3	0,80	6,31	114,41	0,049
947,6	0,82	5,41	137,84	0,055
1240	0,86	5,41	157,66	0,061
1500	0,88	5,41	172,07	0,061
1700	0,91	4,50	181,98	0,067

Tableau A4.2. : Efficacités de collectes et diamètres utilisées pour approcher les courbes de la figure A4.2.

Il reste à calculer $I(D)$ en fonction des caractéristiques spectrales de l'eau nuageuse.

La répartition spectrale de l'eau liquide est souvent choisie dans les paramétrisations sous forme de distribution log-normale :

$$\text{LWC} = \text{LWC} K \int_0^{\infty} \left(\frac{a}{a_{\text{eff}}}\right)^3 e^{-\frac{(\ln a - \ln a_{\text{eff}})^2}{2\sigma^2}} d\ln a$$

$$\text{avec } K = \frac{e^{-4.5\sigma^2}}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \quad \text{facteur normant à 1 l'intégrale de répartition.}$$

Les mesures disponibles nous fournissent D_{eff} , centre de la distribution et LWC, le contenu total en eau liquide. Il nous faut donc fixer σ . Nous avons choisi 2 valeurs : 0.17 (valeur moyenne de fits de mesures dans des conditions analogues au Puy de Dôme) et 0.69 (même choix que dans Chaumerliac, 1984). La largeur du spectre peut être reliée au type de nuage (Chaumerliac et al., 1987) : un spectre large correspond en général à des nuages d'origine marine, qui ont été formés sur un faible nombre de noyaux de condensation et dont les gouttes sont grosses (diamètre $\sim 25 \mu\text{m}$) alors qu'un spectre étroit correspond plutôt à des nuages continentaux, dont les gouttes sont plus petites (diamètre $\sim 10 \mu\text{m}$) car formées sur un plus grand nombre de noyaux de nucléation. Il est probable que dans les conditions rencontrées (courant de nord sur la France) le spectre soit étroit.

On obtient donc 2 séries de valeurs pour chaque classe de cristal, notées $I_o(D)$ pour lesquelles on calcule le taux de givrage.

$I_o(D)$ est alors calculé pour chaque classe de cristaux mesuré ($I_{\sigma,i}$). En reportant l'expression de

m_{givre} dans l'expression de R_{givre} , on obtient après inversion des sommations sur i et j :

$$R_{\text{givre}} = \frac{\sum_j (\sum_{i=j} N_i V_{\infty,i}) V_{\infty,j} \tau_j A_j I_{\sigma,j}}{\sum_i N_i m_i V_{\infty,i}} \text{LWC}$$

où les indices i et j désignent pour chaque grandeur celle calculée à partir des expressions détaillées auparavant pour la valeur du diamètre D_i ou D_j de la classe considérée.

Résultats :

		3 déc. 14:40	3 déc. 15:00	4 déc. 15:40	4 déc. 17:00
R_{givre} (%)	$\sigma = 0.17$	25	14	20	79
	$\sigma = 0.69$	22	10	14	57
$\tau_{\text{impaction}}$ (min)	$\sigma = 0.17$	6 à 30	20 à 86	7 à 33	4 à 20
	$\sigma = 0.69$	7 à 64	21 à 376	8 à 179	5 à 88

Tableau A4.3 : Evaluation du taux de givrage et des temps d'enfouissement par calcul de collisions entre gouttes et cristaux.

Remarque : excepté pour le dernier cas, on a un taux de givrage inférieur à 25%, compatible avec l'hypothèse faite de cristaux peu givrés dans le choix des expressions donnant vitesse de chute, masse et surface des cristaux.

2.2 Temps de recouvrement

Le temps de recouvrement est le temps au bout duquel une couche de givre est recouverte par une autre. On peut a priori dire qu'il sera grand, puisque les cristaux sont peu givrés. De plus, le taux de croissance par accréition des cristaux dépendant de leur diamètre (via l'efficacité de collecte), ce temps va dépendre de la diamètre des cristaux. On est donc obligé de calculer le temps de recouvrement pour chaque classe de diamètre.

Pour un diamètre de cristal donné, le temps de recouvrement est le rapport de la masse d'une couche de givre par le taux de croissance par accréition. Or, on a :

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{\text{givrage}} = V_{\infty} A E_a I_{\sigma} \text{LWC} \quad \text{où} \quad I_{\sigma} = \frac{e^{-4.5\sigma^2}}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \int_{\ln a_{\min}}^{\ln a_{\max}} \left(\frac{a}{a_{\text{eff}}}\right)^3 e^{-\frac{(\ln a - \ln a_{\text{eff}})^2}{2\sigma^2}} d\ln a$$

et si on prend comme rayon de toutes les gouttes impactées le rayon moyen des gouttes d'eau nuageuse, la masse d'une couche est :

$$m_{\text{couche}} = 3 A a_{\text{eff}} \rho_{\text{eau}}.$$

D'où

$$\tau_{\text{impaction}} = m_{\text{couche}} / \frac{dm_{\text{givre}}}{dt} = \frac{3 \rho_{\text{eau}}}{V_{\infty} E_a I_{\sigma}} \frac{a_{\text{eff}}}{LWC}$$

On obtient pour chaque cas envisagé une plage de temps de recouvrement (cf Tableau A4.3.). Ces valeurs sont certainement surestimées. En effet, elles ne tiennent pas compte d'un autre facteur d'enfouissement du givre nouvellement formé qui est la croissance cristalline par diffusion de vapeur d'eau. Cependant, même très surestimées, ces valeurs restent largement supérieures aux temps d'enfouissement dans l'impacteur (ceux-ci sont inférieurs à la seconde : cf annexe 3).

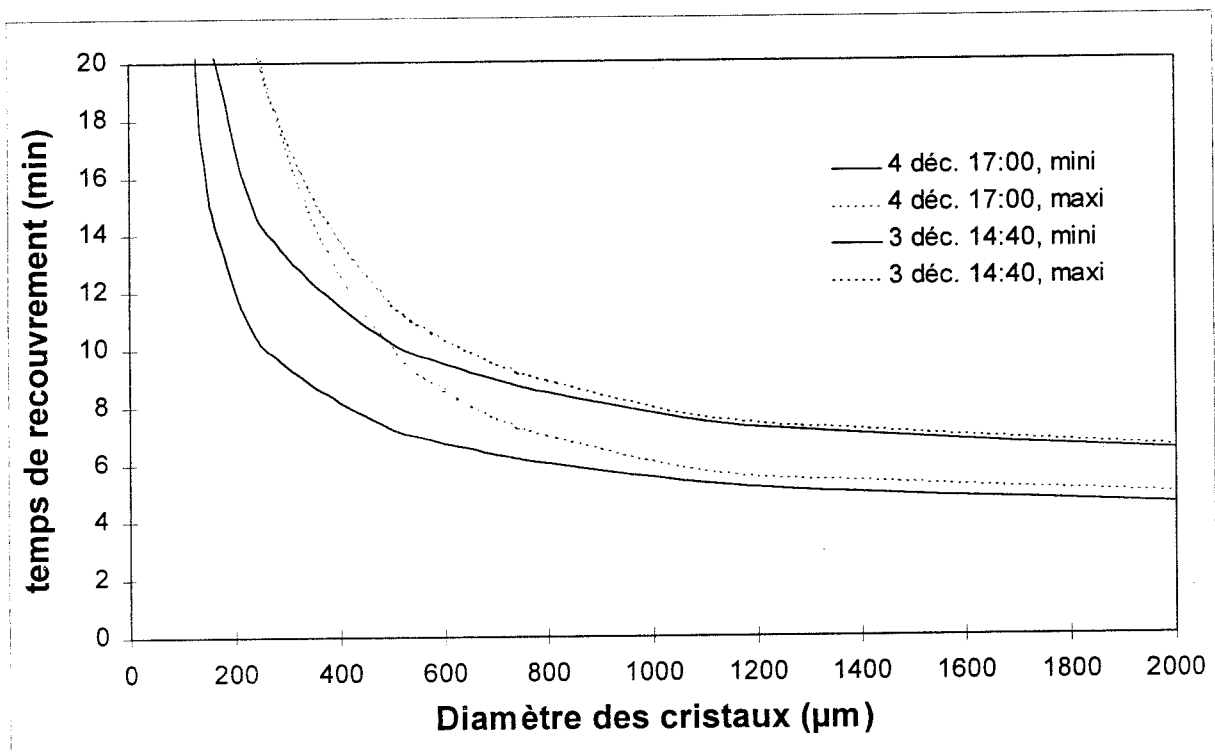


Figure A4.3. : Temps de recouvrement calculés pour 2 cas de neiges des 3 et 4 décembre.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Audiffren N., M. Renard, E. Buisson, N. Chaumerliac, sous presse : Deviations from Henry's Law Equilibrium during Cloud Events : a Numerical Approach of the Mass Transfer Between Phases and its Specific Numerical Effects.

Atmos. Res. (In press).

Atkins, P.W., 1992 : *Physical chemistry*, Oxford University Press.

Baron P.A., M.K. Mazumder, Y.S. Cheng, 1993 : Direct-Reading Techniques Using Optical Particle Detection.

in *Aerosol Measurements* (ed. Willeke et Baron), Van Nostrand Reinhold, New York, pp 54-76.

Baron P.A., K. Willeke, 1993 : Gas and Particle Motion.

in *Aerosol Measurements* (ed. Willeke et Baron), Van Nostrand Reinhold, New York, pp 23-53.

Bator A., J.L. Collett Jr., 1997 : Cloud chemistry varies with drop size.

J. of Geoph. Res. 102(D23), 28071-28078.

Berglund R.N., B.Y.H. Liu, 1973 : Generation of monodisperse aerosol standards.

Envir. Sci. Technol. 7, 147-153.

Borys R.D., E.E. Hindman, P.J. Demott, 1988 : The chemical Fractionation of Atmospheric Aerosol as a Result of Snow Crystal Formation and Growth.

Journal of Atmospheric Chemistry, 7, 213-239.

Chaumerliac N., 1984 : Evaluation des termes de captation dynamique dans un modèle tridimensionnel à mésoéchelle de lessivage de l'atmosphère.

Thèse de Doctorat de l'Université de Clermont II.

Chaumerliac N., E. Richard, J.P. Pinty, E.C. Nickerson, 1987 : Sulfur Scavenging in a mesoscale model with quasi-spectral microphysics : two-dimensional results for continental and maritime clouds.

J. Geophys. Res., 92, 3114-3126.

Chen B., Y.S. Cheng, H.C. Yeh, 1985 : Performance of a TSI Aerodynamic Particle Sizer.

Aerosol Sci. Technol. 4, 89-97.

Cheng Y., 1993 : Condensation Detection and Diffusion Size Separation Techniques.

in *Aerosol Measurements* (ed. Willeke et Baron), Van Nostrand Reinhold, New York, pp 435-442.

Collett J.L., A.S.H. Prévôt, J. Stachelin, A. Waldvogel, 1991 : Physical factors influencing winter precipitation chemistry.
Environ. Sci. Technol., 25(4), 782-788.

Dana M.T., J.M. Hales, M.A. Wolf, 1975 : Rain scavenging of SO₂ and sulfate from power plant plumes.
J. Geophys. Res., 80, 4119-4129.

De Micheli S.M., J.V. Iribarne, 1963 : La solubilité des électrolytes dans la glace.
J. Chim. Phys., 60, 767-774.

Dominé F., E. Thibert, E. Silvente, M. Legrand, J.-L. Jaffrezo , 1995: determining past atmospheric HCl mixing ratios from ice core analyses.
J. Atmos. Chem., 21, 165-186.

Dominé F., E. Thibert, 1996 : Mechanism of incorporation of trace gases in ice grown from the gas phase.
Geophys. Res. Lett., 23(24), 3627-3630.

Dye, Baumgardner, 1984 : Evaluation of the Forward Scattering Spectrometer Probe. Part I : Electronic and optical studies.
J. Atmos. Oceanic Tech., 1(décembre 1984).

Ehrman S.H., B. Frey , M. Schwikowski, H.W. Gäggeler, sous presse : Imaging and Analysis of Individual Snow Crystals.
In *Proceedings of EUROTRAC Symposium '98*, P.M. Borrell et P. Borrell (eds), WITpress, Southampton,

Facchini M.C., S. Fuzzi, J.A. Lind, H. Fierlinger-Oberlinninger, M. Kalina, H. Puxbaum, W. Winiwarter, B.G. Arends, W. Wobrock, W. Jaeschke, A. Berner, C. Kruisz : Phase-Partitioning and chemical reactions of low molecular weight organic compounds in fog.
Tellus, 44B, 533-544.

Ferm M., 1986 : A Na₂CO₃-coated denuder end filter for determination of gaseous HNO₃ and particulate NO₃⁻ in the atmosphere.
Atmos. Env., 20(6), 1193-1201.

Fuchs N.A., 1964 : *The mechanics of aerosol*, Pergamon Press, New York.

Gerber, 1991 : Direct measurement of supercooled particule volume concentration and far-infrared extinction coefficient with a laser-diffraction instrument.
Appl. Optics, 30(33).

Hanson D.R., 1995 : The uptake of HNO₃ on NAT, ice and frozen H₂SO₄ solutions.
Geophys. Res. Lett., 19, 2063-2066.

Hayes D., K. Snetsinger, G. Ferry, V. Oberbeck, N. Farlow, 1980 : Reactivity of stratospheric aerosol to small amounts of ammonia in the laboratory environment.
Geophys. Res. Lett., 7(11), 974-976.

Huebert B.J., F.C. Fehsenfeld, R.B. Norton, D. Albritton, 1983 : The scavenging of Nitric Acid Vapor by Snow.

In Precipitation Scavenging, Dry Deposition and Resuspension, vol 2 (eds. Pruppacher, Semonin and Slinn), Elsevier, Amsterdam, 293-302.

Hobbs, P.V., 1974 : Ice Physics, Oxford : Clarendon press.

Iribarne J.V., L.A. Barrie, 1995 : The Oxidation of S(IV) during Riming of Cloud Droplets. Journal of Atmospheric Chemistry, 21, 97-114.

Iribarne J.V., L.A. Barrie, A. Iribarne, 1983 : Effect of freezing on sulfur dioxide dissolved in supercooled droplets.

Atm. Env., 17, 1047-1050.

Iribarne J.V., T. Pyshnov, 1990 : The effect of freezing on the composition of Supercooled Droplets — II. Retention of HCl, HNO₃, NH₃ and H₂O₂.

Atm. Env., 24A, 389-398.

Iribarne J.V., T. Pyshnov, B. Naik, 1990 : The effect of freezing on the composition of Supercooled Droplets — II. Retention of S(IV).

Atm. Env., 24A, 389-398.

Jaffrezo J.L., N. Callas, M. Boucher, 1998 : Carboxylic Acids Measurements with Ionic Chromatography.

Atmos. Env. 32(14), 2705-2708.

Jayne J.T., S.X. Duan, P. Davidovits, D.R. Worsnop, M.S. Zahniser C.E. Kolb, 1991 : Uptake of gas-phase alcohol and organic acid molecules by water surfaces.

Journal of physical chemistry, 95, 6329-6336.

John W., 1993 : The characteristics of Environmental and Laboratory-Generated Aerosols.

in Aerosol Measurements (ed. Willeke et Baron), Van Nostrand Reinhold, New York, pp 54-76.

Keene W.C., B.W. Mosher, D.J. Jacob, J.W. Munger, R.W. Talbot, R.S. Artz, J.R. Maben, B.C. Daube, J.N. Galloway, 1995 : Carboxylic acids in clouds at a high-elevation forested site in central Virginia.

J. of Geoph. Res. 100(D5), 9345-9357.

Knollenberg, R.G., 1970 : The optical array : an alternative to scattering or extinction for airborne particle size determination.

J. Appl. Meteor., 9, 86-103.

Kruisz, C., A. Berner, B. Brandner, 1993 : A Cloud Water Sampler for High Wind Speeds.

in: The Proceedings of EUROTRAC Symposium '92, P.M. Borrell et al. (eds), SPB Academic Publishing bv, Netherlands, pp 523-525.

Klemm O., R.W. Talbot, 1991 : A sensitive method for measuring atmospheric concentrations of sulfur dioxide.

Journal of Atmospheric Chemistry, 13, 325-342.

Kumai, M., 1976 : Identification of nuclei and concentration of chemical species in snow crystals sampled at the South Pole.
J. Atmos. Sci. 33, 833-841.

Lamb D., R. Blumenstein, 1987 : Measurement of the entrainment of sulfur dioxide by rime ice.
Atm. Env., 21(8), 1765-1772.

Laj P., S. Fuzzi, M.C. Facchini, J.A. Lind, G. Orsi, M. Preiss, R. Maser, W. Jaeschke, E. Seyfer, G. Helas, K. Acker, W. Wieprecht, D. Möller, B.G. Arends, J.J. Möls, R.N. Colville, M.W. Gallagher, K.M. Beswick, K.J. Hargreaves, R.L. Storeton-West, M.A. Sutton, 1997 : Cloud processing of soluble gases.
Atm. Env., 31(16), 2589-2598.

Larsen H., J.F. Gayet, G. Febvre, H. Chepfer, G. Brogniez, 1998 : Measurements errors in cirrus cloud microphysical properties
Ann. Geophys., 16, 266-276.

Lehman P., I. Xueref, F. Dominé, sous presse : Preliminary theoretical investigation of solute retention during riming.
In *Proceedings of EUROTRAC Symposium '98*, P.M. Borrell et P. Borrell (eds), WITpress, Southampton,

Léopold A., 1995 : Contribution à l'étude de la fonction de transfert air-neige pour les gaz acides (acides organiques, HNO_3 , HCl).
Thèse de Doctorat de l'Université Joseph Fourier - Grenoble I, publication n° 770 du LGGE.

Locatelli J.D., P.V. Hobbs, 1974 : Fall speeds and masses of solid precipitation particles.
J. Geophys. Res., 79, 2185-2197.

Marple V.A., K.L. Rubow, B.A. Olson, 1993 : Inertial, Gravitational, Centrifugal and Thermal Collection Techniques.
in *Aerosol Measurements* (ed. Willeke et Baron), Van Nostrand Reinhold, New York, pp 206-232.

Milford J.B., C.I. Davidson, 1985 : The sizes of Particulate Trace Elements in the Atmosphere - a Review.
APCA Journal 35(12), 1249-1260.

Milford J.B., C.I. Davidson, 1987 : The sizes of Particulate Sulfate and Nitrate in the Atmosphere - a Review.
APCA Journal 37(2), 125-134.

Miller N.L., P.K. Wang, 1989 : Theoretical determination of the efficiency of aerosol particle collection by falling columnar ice crystals.
J. Atm. Sci., 46, 1662-1663

Mitchell D.L., R.D. Borys, 1991 : A new instrument for examining in-cloud scavenging mechanisms by snow.
in *Precipitation Scavenging and Atmosphere-surface exchange* (ed. Schwartz et Slinn), pp 239-251.

Mitchell D.L., Lamb D., 1989 : Influence of riming on the chemical composition of snow in winter orographic storms.
J. Geophys. Res., 94(D12), 14831-14840.

Molina M.J., R. Zhang, P.J. Wooldridge, J.R. McMahon, J.E. Kim, H.Y. Chang, K.D. Beyer, 1993. *Science*, 261, 1481-.

Mulvaney R., E.W. Wolff, K. Oates, 1988 : Sulfuric acid at grain boundaries in Antarctic ice.
Nature, 331, 247-249.

Munger J.W., D.J. Jacob, B.C. Daube, L.W. Horowitz, W.C. Keene, B.G. Heikes, 1995 : Formaldehyde, glyoxal and methyl glyoxal in air and cloud water at a rural mountain site in central Virginia.
J. of Geoph. Res. 100(D5), 9325-9333.

Norton R.B., 1992 : Measurements of gas phase formic and acetic acids at the Mauna Loa Observatory, Hawaii, during the Mauna Loa Observatory Photochemistry EXperiment 1988
J. Geoph. Res. 97(D10), 10389-10393.

Noone K.J., R.J. Charlson, D.S. Covert, J.A. Ogren, J. Heintzenberg, 1988 : Cloud droplets : solute concentration is size dependant.
J. Geophys. Res., 93, 9477-9482.

Noone K.J., J.A. Ogren, A. Hallberg, J. Heintzenberg, H.C. Hansson, I.B. Svennigsson, A. Wiedensohler, S. Fuzzi, M.C. Facchini, B.G. Arends, A. Berner, 1992 : Changes in aerosol size- and phase distributions due to physical and chemical processes in fog.
Tellus, 44B, 489-504.

Pandis S.N., J.H. Seinfeld, 1991 : Should Bulk Cloudwater or Fogwater Samples Obey Henry's Law ?
J. Geophys. Res., 96, 10791-10798.

Philibert J., 1990 : Diffusion et transport de matière dans les solides.
Les éditions de la physique, Les Ulis, France.

Ponche J.L., Ch. George, Ph. Mirabel, 1993 : Mass Transfert at the air/water interface : mass accomodation coefficients of SO₂, HNO₃, NO₂ and NH₃.
J. of Atmos. Chem. 16,1-21.

Prodi F., R.G. Oraltay, 1991 : Scavenging of aerosol particles by growing and evaporating ice crystals : assessing the role of competitive processes.
in *Precipitation Scavenging and Atmosphere-surface exchange* (ed. Schwartz et Slinn), pp 75-86.

Pruppacher H.R., J.D. Klett, 1978 : Microphysics of Clouds and Precipitation.
Reidel Publishing Company, Dordrecht.

Reischl, G.P., 1991 : Measurement of ambient aerosols by the differential mobility analyser method : Concepts and realisation criteria for the size range between 2 and 500 nm.
Aerosol Sci. Tech. 14, 5-24.

Renault S., 1998 : Optimisation des méthodes de traitement et d'analyse des mesures microphysiques obtenues au moyen de sondes PMS.
Rapport de DEA, Université Paris XI, Orsay.

Sigg A., T. Staffelbach, A. Neftel, 1992 : Gas phase measurements of hydrogen peroxide in Greenland and their meaning for the interpretation of H_2O_2 records in ice cores.
J. Atmos. Chem., 14, 223-232.

Solomon S., R.R. Garcia, F.S. Rowland, D.J. Wuebbles, 1986 : On the depletion of antarctic ozone.
Nature, 321, 755-758.

Ricci L., S. Fuzzi, P. Laj, A. Lazzari, G. Orsi, A. Berner, A. Günther, W. Jaeschke, M. Wendisch, B.G. Arends, 1998 : Gas-Liquid Equilibria in Polluted Fog.
Contr. Atmos. Phys., 71(1), 159-170.

Rosenberg C., W. Winiwarter, M. Gregori, G. Pech, V. Casensky, H. Puxbaum, 1988 : Determination of inorganic and organic volatile acids, NH_3 , particulate SO_4^{2-} , NO_3^- and Cl^- in ambient air with an annular diffusion denuder system.
Fresenius Z. Anal. Chem., 331, 1-7.

Savarino J., 1996 : Chimie de la carotte EUROCORE (Groenland Central) : variabilité des émissions biologiques au cours de dernier millénaire.
Thèse de Doctorat de l'Université Joseph Fourier - Grenoble I, pp26-30.

Sander R., 1996 : Compilation of Henry's law constants for inorganic and organic species of potential importance in environmental chemistry.
[Http://www.science.yorku.ca/cac/people/sander/res/henry.html](http://www.science.yorku.ca/cac/people/sander/res/henry.html) ; e-mail: sander@turing.sci.yorku.ca

Schell D., W. Wobrock, R. Maser, M. Preiss, W. Jaeschke, H.-W. Georgii, M.W. Gallagher, K.N. Bower, K.M. Beswick, S. Pahl, M.C. Facchini, S. Fuzzi, A. Wiedensohler, H.-C. Hansson, M. Wendisch, 1997 : The size-dependent chemical composition of cloud droplets.
Atmos. Env., 31(16), 2561-2576.

Schlamp R.J., H.R. Pruppacher, A.E. Hamielec, 1975 : *J. Atmos. Sci.*, 32(12), 2330-2337.

Schwartz S.E., 1986 : Mass-transport considerations pertinent to aqueous phase reactions of gases in liquid-water clouds.
In *Chemistry of multiphase atmospheric systems* (ed. W. Jaeschke), NATO ASI Series Vol. G6, Springer-Verlag, Berlin.

Silvente E., 1993 : Contribution à l'étude de la fonction de transfert air neige en régions polaires.
Thèse de Doctorat de l'Université Joseph Fourier - Grenoble I, publication n° 770 du LGGE.

Silvente E., Legrand M., 1993 : Ammonium to sulfate ratio in aerosol and snow of Greenland and antarctic regions.
Geophys. Res. Lett., 20, 687-690.

Slinn W.G.N., 1974 : Precipitation scavenging : some problems, approximate solutions and suggestions for future research.

Precipitation scavenging, ERDA Symp. Ser., 1-53.

Snider J.R., D.C. Montague, G. Vali, 1992 : Hydrogen peroxide retention in Rime Ice.

J. of Geoph. Res. 97(D7), 7569-7578.

Snider J.R., J. Huang, 1998 : Factors influencing the retention of hydrogen peroxide and molecular oxygen in rime ice.

J. of Geoph. Res. 103(D1), 1405-1415.

Sommerfeld R.A., D. Lamb, 1986 : Preliminary measurements of SO₂ adsorbed on ice.

Geophys. Res. Lett., 13(4), 349-351.

Song N., Lamb D., 1992 : Aerosol Scavenging by Ice in Supercooled Clouds.

in Precipitation Scavenging and Atmosphere-surface exchange (ed. Schwartz et Slinn), pp 63-74.

Takahashi T., T. Endoh, K. Muramoto, C. Nakagawa, I. Noguchi : Influence of the growth mechanism of snow particles on their chemical composition.

Atm. Env., 30(10/11), 1683-1692.

Talbot R.W., Beecher K.M., Harriss R.C., Cofer W.R., 1988 : Atmospheric geochemistry of formic and acetic acids at a mid-latitude temperate site.

J. of Geoph. Res. 93(D2), 1638-1652.

Talbot R.W., Vijgen A.S., Harriss R.C., 1990 : Problem and prospects for nylon and mist chamber technique.

J. of Geoph. Res. 97(D6), 7553-7561.

Tenberken B., K. Bächmann, 1998 : Sampling and analysis of single cloud and fog drops.

Atmos. Env. 32(10), 1757-1763.

Thibert E., 1996 : Thermodynamique et cinétique des solutions solides HCl-H₂O et HNO₃-H₂O ; Implications atmosphériques.

Thèse de Doctorat de l'Université Joseph Fourier - Grenoble I.

Thibert E., F. Dominé, 1997 ; Thermodynamics and Kinetics of the Solid Solution of HCl in Ice.

J. of Phys. Chem. B, 101(B18), 3554-3565.

Valdez M.P., G.A. Dawson, R.C. Bales, 1989 : Sulfur dioxide incorporation into ice depositing from the vapor.

J. Geophys. Res., 94(D1), 1095-1103.

Vittori O.A., V. Prodi, 1967 : Scavenging of atmospheric particles by ice crystals.

J. Atm. Sci., 24, 533-538.

Warneck P., 1986 : the equilibrium distribution of atmospheric gases between the two phases of liquid water clouds.

Chemistry of multiphase atmospheric systems. NATO ASI Series, vol G6, Jaeschke W. (ed), Springer-verlag Berlin Heidelberg, 473-499.

Winiwarter W., 1989 : A calculation procedure for the determination of the collection efficiency in annular denuders.

Atmos. Env. 23(9), 1997-2002.

Winiwarter W., B. Brantner, H. Puxbaum, 1992 : Comment on "Should Bulk Cloudwater or Fogwater Samples Obey Henry's Law?" by S.N. Pandis and J.H. Seinfeld

J. of Geophys. Res. 97(D5), 6075-6078.

Winiwarter W., H. Fierlinger, H. Puxbaum, M.C. Facchini, B.G. Arends, S. Fuzzi, D. Schnell, U. Kaminski, S. Pahl, T. Schneider, A. Berner, I. Solly, C. Kruisz, 1994 : Henry's Law and the Behavior of Weak Acids and Bases in Fog and Cloud.

Journal of Atmospheric Chemistry, 19, 173-188.

Wolff E.W., R. Mulvaney, K. Oates, 1989 : Diffusion and location of hydrochloric acid in ice : implications for stratospheric clouds and ozone depletion.

Geophys. Res. Lett., 16, 487-490.

Yeh H.C., 1993 : Electrical Techniques.

in Aerosol Measurements (ed. Willeke et Baron), Van Nostrand Reinhold, New York, pp 54-76.

LISTE des FIGURES.

Chapitre 1 : Le système physique étudié

<u>Figure I.1.</u> : Schéma récapitulatif des mécanismes de transfert de masse entre les différentes phases dans le nuage mixte.	10
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

Chapitre 2 : Collectes et protocoles

<u>Figure II.1.</u> : Géométrie inadaptée à la collecte dans les nuages froids à cause des risques de réémission de gaz lors du dépôt de givre.	16
<u>Figure II.2.</u> : Notations et illustration du calcul de dimensionnement du séparateur	16
<u>Figure II.3.</u> : Dimensions du séparateur de gouttes.	18
<u>Figure II.4.</u> : Dispositif de test en laboratoire du séparateur de gouttes	19
<u>Figure II.5.</u> : Efficacité de collecte des aérosols fins mesurée dans la ligne de collecte des chambres à brouillard.	21
<u>Figure II.6.</u> : Coupe du dispositif de prélèvement des gouttelettes surfondues (impacteur) ; adapté de Kruisz et al. (1993).	22
<u>Figure II.7.</u> : Principe de fonctionnement des tubes dénudeurs ; allure des profils de concentration d'un gaz totalement piégé par les parois d'un tube pour un écoulement laminaire ($Re < 2100$).	25
<u>Figure II.8.</u> : Géométrie des tubes dénudeurs utilisés (adapté de Silvente, 1993). ...	25
<u>Figure II.9.</u> : Dispositif de séchage des tubes dénudeurs.	27
<u>Figure II.10.</u> : Chambres à brouillard utilisées pour la collecte des gaz solubles. ..	28
<u>Figure II.11.</u> : Spectres types obtenus avec une colonne CS12 sur DX100 (cations) et AS11 sur DX500 (anions).	32
<u>Figure II.12.</u> : Spectre obtenu après élimination de la matrice carbonatée	33
<u>Figure II.13.</u> : Schéma récapitulatif de l'appareillage de prélèvement des gaz et aérosols interstitiels.	35

Chapitre 3 : Présentation du site d'observation

<u>Figure III.1.</u> : Données brutes d'images de cristaux enregistrées par l'OAP 2D-C ..	38
<u>Figure III.2.</u> : Données de microphysique obtenues pour la journée du 4 décembre.	39
<u>Figure III.3.</u> : Relevé de température, pression, vent et humidité relative au sommet du Puy de Dôme du 1 au 5 décembre	40
<u>Figure III.4.</u> : Sondage vertical du 3 décembre à midi à Lyon	40
<u>Figure III.5.</u> : Situation météorologique type ; exemple du 3 décembre.	41
<u>Figure III.6.</u> : Vue d'ensemble des appareils de prélèvement	42

Chapitre 4 : Fonctionnement réel de l'impacteur à brouillard

<u>Figure IV.1.</u> : Tige d'impacteur utilisée pour l'étude de l'influence du matériau sur la rétention des solutés.	48
<u>Figure IV.2.</u> : Evaluation de l'influence du support d'impaction par comparaison des concentrations sur les 2 moitiés de la tige mixte inox-téflon.	49
<u>Figure IV.3.</u> : Vue du branchement de la ligne test en aval de l'impacteur.	50
<u>Figure IV.4.</u> : Evaluation de la rétention des gaz lors du givrage par comparaison de 2 mesures de la phase gazeuse : avant le givrage (référence) et après le givrage (test)	51
<u>Figure IV.5.</u> : Variations simultanées de la mesure de l'acide nitrique gazeux et des écarts entre les 2 lignes de mesures.	52
<u>Figure IV.6.</u> : Concentrations de sulfate dans l'aérosol mesuré dans les 2 lignes en parallèle.	53

Chapitre 5 : Partition gaz-solution

<u>Figure V.1.</u> : Illustration du transfert de masse d'un gaz X	61
<u>Figure V.2.</u> : Coefficient de saturation en fonction du pH de l'échantillon.	63
<u>Figure V.3.</u> : Saturations observées et maximum de sous-saturation explicable par une limitation du transfert de masse	69

Chapitre 6 : Etude de cas ; quelques neiges du Puy de Dôme

Figure VI.1. : Spectres en taille de la glace atmosphérique pendant les prélèvements de neige des 3 et 4 décembre. 74

Figure VI.2. : Facteurs de dilutions mesurés pour les espèces non gazeuses. 77

Figure VI.3. : Concentrations dans la neige en fonction de la concentration dans l'air pour une incorporation contrôlée par la cinétique (co-condensation) ou par la thermodynamique (solubilité). 81

Figure VI.4. : Concentrations mesurées dans la neige et contributions calculées des différents mécanismes d'incorporation. 82

Annexes

Figure A4.1. : Illustration de la définition de l'efficacité de collecte. 100

Figure A4.2. : Efficacité théorique de collecte des gouttelettes par des cristaux de glace et approximation utilisée pour le calcul des taux de givrage. 103

Figure A4.3. : Temps de recouvrement calculés pour 2 cas de neiges des 3 et 4 décembre. 106

LISTE des TABLEAUX

Chapitre 1 : Le système physique étudié

<u>Tableau I.1.</u> : Solubilités comparées de HCl et HNO ₃ dans l'eau et dans la glace . . .	9
<u>Tableau I.2.</u> : Récapitulatif des mesures du coefficient de rétention Γ au cours du givrage pour différentes espèces	9

Chapitre 2 : Collectes et protocoles

<u>Tableau II.1.</u> : Exemple de mesures de répartition gaz-liquide pour HCl et HNO ₃ , avec formation de givre sur la ligne de collecte gazeuse.	14
<u>Tableau II.2.</u> : Caractéristiques et géométrie calculées du séparateur de gouttes . . .	18
<u>Tableau II.3.</u> : Générateurs et détecteurs d'aérosols utilisés pour l'évaluation du séparateur de gouttes	19
<u>Tableau II.4.</u> : Test d'efficacité de collecte des aérosols à travers le séparateur de gouttes.	22
<u>Tableau II.5.</u> : Caractéristiques effectives du séparateur de gouttes.	22
<u>Tableau II.6.</u> : Caractéristiques de l'impacteur utilisé pour la collecte de l'eau surfondu.	23
<u>Tableau II.7.</u> : Coefficients de diffusion comparés de l'air et d'aérosols dans l'air. .	25
<u>Tableau II.8.</u> : Enduits de tubes dénudeurs utilisés.	26
<u>Tableau II.9.</u> : Blancs des tubes dénudeurs et limite de détection correspondante . .	30
<u>Tableau II.10.</u> : Blancs moyens des chambres à brouillard et limite de détection . . .	30
<u>Tableau II.11.</u> : Blancs moyens des filtres et limite de détection associée	31
<u>Tableau II.12.</u> : Conditions opératoires en Chromatographie ionique.	31
<u>Tableau II.13.</u> : Résumé des différentes collectes effectuées.	34

Chapitre 3 : Présentation du site d'observation

<u>Tableau III.1.</u> : Résumé des mesures de caractérisation physique du nuage disponibles dans ou hors de la soufflerie.	39
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

Chapitre 4 : Fonctionnement réel de l'impacteur à brouillard

<u>Tableau IV.1.</u> : Caractéristiques thermiques des matériaux employés.	48
<u>Tableau IV.2.</u> : Pertes dans la ligne aval converties en monocouches adsorbées sur l'impacteur.	53

Chapitre 5 : Partition gaz-solution

<u>Tableau V.1.</u> : Coefficients de saturations maximaux relevés dus à des limitations de transfert de masse couplées à la réactivité (d'après Audiffren et al, sous presse).	62
<u>Tableau V.2.</u> : Constantes de Henry utilisées dans ce travail.	64
<u>Tableau V.3.</u> : Signification du qualificatif sans glace lors des différentes périodes .	64
<u>Tableau V.4.</u> : Comparaison des corrélations linéaires entre $\log(q)$ et pH pour les données de nuage seulement liquide et l'ensemble des données.	64
<u>Tableau V.5.</u> : Facteur multiplicatif extrême à appliquer aux valeurs de q calculées si on utilise une autre valeur de la constante de Henry.	66
<u>Tableau V.6.</u> : Résumé des écarts à l'équilibre de Henry dans ce travail et ailleurs.	66
<u>Tableau V.7.</u> : Comparaison des pentes de $\log(q) = a \text{ pH} + b$ dans ce travail et dans Winiwarter et al. (1994).	68

Chapitre 6 : Etude de cas ; quelques neiges du Puy de Dôme

<u>Tableau VI.1.</u> : Contribution de l'aérosol fin ($<1\mu\text{m}$) aux concentrations dans la neige en fraction de la concentration mesurée dans la neige.	74
<u>Tableau VI.2.</u> : Evaluation du taux de givrage (R_{givre}) et des temps d'enfouissement $\tau_{\text{recouvrement}}$ par calcul de collisions entre gouttes et cristaux.	75
<u>Tableau VI.3.</u> : Comparaison des facteurs de dilution et des taux de givrage calculés	79
<u>Tableau VI.4.</u> : Coefficient de lessivage de l'aérosol de $6\mu\text{m}$ de diamètre par la neige et concentration en sulfate nécessaire dans ce type d'aérosol pour induire dans la neige 5% de la concentration totale en sulfate.	79

Annexes

<u>Tableau A1.1.</u> : <i>Facteurs de conversions d'unités.</i>	91
<u>Tableau A2.1</u> : <i>Extrait d'une table de distribution de t (loi de Student-Fisher).</i>	94
<u>Tableau A4.1</u> : <i>Contribution de l'aérosol fin aux concentrations dans la neige.</i> . . .	102
<u>Tableau A4.2.</u> : <i>Efficacités de collectes et diamètres utilisées pour approcher les courbes de la figure A4.2.</i>	104
<u>Tableau A4.3</u> : <i>Evaluation du taux de givrage et des temps de recouvrement par calcul de collisions entre gouttes et cristaux.</i>	105

TABLE des MATIÈRES

Introduction	1
Chapitre 1 : Le système physique étudié	5
1 LA PHYSIQUE : COMMENT NAÎT LA GLACE ATMOSPHÉRIQUE ?	5
2 L'INCORPORATION DES AÉROSOLS DANS LA GLACE.	6
3 L'INCORPORATION DES GAZ	7
3.1 Dans l'eau des gouttelettes surfondues	7
3.2 Incorporation directe des gaz dans les cristaux pendant ou après leur croissance	7
3.3 Transfert de l'eau vers la glace : le givrage	9
4 TRANSFERTS D'ESPÈCES DANS LE NUAGE MIXTE : BILAN.	10
Chapitre 2 : Collectes et protocoles	13
1 INTRODUCTION	13
2 SÉPARATION DES GOUTTES	13
2.1 Nécessité de cette séparation	13
2.2 Base théorique : mouvement d'une goutte dans un fluide.	14
2.3 Le séparateur de gouttes.	16
2.3.1 Principe de base	16
2.3.2 Géométrie et dimensions	16
2.3.3 Tests du séparateur en laboratoire	18
2.3.3.1 Tests directs	19
2.3.3.2 Test indirect	21
2.3.4 Conclusion	22
3 LES PHASES CONDENSÉES	22
3.1 L'eau surfondue	22
3.2 La neige	23
4 GAZ ET AÉROSOL INTERSTITIELS	23
4.1 Principe général des mesures par piégeage	23
4.2 Les tubes dénudeurs	24
4.2.1 Principe de fonctionnement.	24
4.2.2 Géométrie adoptée	25
4.2.3 Enduits utilisés.	26
4.2.4 Dispositif utilisé et protocoles	26

4.3	Les chambres à brouillard.	28
4.3.1	<i>Principe de fonctionnement.</i>	28
4.3.2	<i>Dispositif utilisé.</i>	28
4.4	L'aérosol	29
4.5	Performances	29
4.5.1	<i> Tubes dénudeurs.</i>	29
4.5.2	<i>Chambres à brouillard</i>	30
4.5.3	<i>Aérosols</i>	30
5	ANALYSES	31
5.1	Conditions générales	31
5.2	Filtres	32
5.3	Chambres à brouillard : cas du SO ₂	33
5.4	Matrice carbonatée (tubes dénudeurs)	33
6	CONCLUSION	34

Chapitre 3 : Présentation du site d'observation 37

1	MESURES PHYSIQUES	37
1.1	Introduction	37
1.2	Présentation des instruments	37
2	CONDITIONS MÉTÉO TYPIQUES	40
3	INSTALLATION GÉNÉRALE	41
4	SYNOPSIS DES RÉSULTATS	42
5	CONCLUSION	43

Chapitre 4 : L'impacteur à brouillard ; rétention des gaz au givrage .. 47

1	POSITION DU PROBLÈME	47
2	TEST DE L'INFLUENCE DU SUPPORT D'IMPACTION.	47
2.1	Description du montage.	48
2.2	Résultats	48
2.3	Conclusion	50
3	TEST INDIRECT VIA L'IMPACT SUR LA PHASE GAZEUSE	50
3.1	Principe et montage.	50
3.2	Pertes dans la ligne ?	51
3.3	Rétention des divers composés.	53
4	CONSÉQUENCES POUR LA COMPOSITION DU GIVRE NATUREL	55
5	CONCLUSION	56

Chapitre 5 : Partition gaz-solution	57
1	EQUILIBRE THÉORIQUE 57
1.1	Définition de la constante de Henry 57
1.2	Cas des espèces se dissociant dans l'eau : constante de Henry effective. 57
1.3	Description de la solubilité par la fraction solubilisée 58
1.4	Lien entre les 2 descriptions. 59
2	ECARTS À L'ÉQUILIBRE. 59
2.1	Descriptions : coefficients de saturation q et R. 59
2.2	Biais possibles dûs à l'échantillonnage 60
2.2.1	<i>Taille de gouttes non uniforme</i> 60
2.2.2	<i>Variabilité du contenu en eau du nuage pendant le prélèvement</i> 61
2.3	Cinétique de mise à l'équilibre 61
2.4	Réactivité en phase aqueuse. 62
3	RÉSULTATS 62
3.1	Présentation générale 62
3.2	Influence de la glace ? 64
3.3	Evaluation de l'écart à l'équilibre. 65
3.3.1	<i>Importance des données thermodynamiques de base.</i> 65
3.3.2	<i>Retour sur la rétention des composés lors d'une impaction.</i> 67
3.3.3	<i>Résumé</i> 67
3.4	Dépendance au pH. 67
4	CONCLUSION 69
Chapitre 6 : Etude de cas ; quelques neiges du Puy de Dôme	71
1	LIEN A PRIORI ENTRE CONCENTRATIONS DANS LA NEIGE, DANS LE BROUILLARD, DU GAZ ET DE L'AÉROSOL. 71
1.1	Pour une espèce non gazeuse S. 72
1.2	Pour une espèce gazeuse G. 72
1.3	Coefficient de lessivage de l'aérosol. 73
1.4	Caractéristiques du givrage. 74
1.4.1	<i>Taux de givrage.</i> 74
1.4.2	<i>Temps de recouvrement et rétention par le givre.</i> 75
2	FACTEURS DE DILUTION. 76
2.1	Définition 76
2.2	Evaluation du taux de givrage à partir des facteurs de dilution. 76
2.3	Résultats, commentaires. 78
3	CONTRIBUTIONS DE DIFFÉRENTS MÉCANISMES AUX CONCENTRATIONS MESURÉES DANS LA NEIGE 79
3.1	Rappel : la composition de la neige pour un composé volatil G. 79
3.2	Captation dynamique d'aérosol fin par la neige précipitante 79
3.3	Givrage 80
3.4	Contribution des gaz par incorporation pendant la croissance cristalline. 80
3.5	Résultats 81

4	CONCLUSION	85
	Conclusions et perspectives	87
	Annexe 1 : Unités utilisées	91
	Annexe 2 : Erreurs analytiques	92
1	GÉNÉRALITÉS	92
2	CHAMBRES À BROUILLARD	92
2.1	Erreur de mesure	92
2.2	Limite de détection	93
2.3	Erreur en chromatographie	94
	Annexe 3 : Eléments de fonctionnement de l'impacteur à brouillard ..	95
1	TEMPÉRATURE DU SUPPORT	95
2	TEMPS DE RECOUVREMENT	96
	Annexe 4 : Évaluation théorique du taux de givrage et du coefficient de reprise de l'aérosol.	98
1	CAPTATION DYNAMIQUE DE L'AÉROSOL	99
1.1	Expression générale de la masse d'aérosol dans la neige	99
1.2	Masse d'aérosol collectée par un cristal de diamètre D	99
1.2.1	<i>Représentation de l'aérosol</i>	<i>99</i>
1.2.2	<i>Dimension des cristaux de glace dans l'atmosphère</i>	<i>100</i>
1.2.3	<i>Efficacité de collecte</i>	<i>100</i>
1.2.4	<i>Histoire du cristal ; temps de vie</i>	<i>101</i>
1.2.5	<i>Expression de la masse collectée</i>	<i>101</i>
2	GIVRAGE DES FLOCONS	102
2.1	Taux de givrage	102
2.2	Temps de recouvrement	105
	Références Bibliographiques	107
	Listes des Figures	115
	Liste des Tables	118

